

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

18.08.00
10/049863

REC'D 04 SEP 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 8月19日

JKU

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第233014号

出願人

Applicant(s):

旭化成工業株式会社

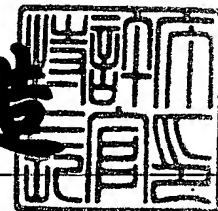
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3063684

【書類名】 特許願

【整理番号】 X11-705

【提出日】 平成11年 8月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 67/02

【発明の名称】 ポリエーテルエステルエラストマー

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 加藤 清雄

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

【氏名】 清水 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100089299

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

特平 11-233014

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエーテルエステルエラストマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体からなるジカルボン酸成分と、(b) 炭素数2から10のジオールまたはそのエステル形成性誘導体からなる短鎖ジオール成分、および(c) 下記(1)～(4)の要件を同時に満たすポリエーテルグリコールからなる長鎖ジオール成分とを共重合してなるポリエーテルエステルエラストマーであって、前記ポリエーテルグリコール単位が10から90重量%共重合されていることを特徴とするポリエーテルエステルエラストマー。

(1) : M_w/M_n (重量平均分子量/数平均分子量の比) が1.15以上、

2.0以下である

(2) : 数平均分子量が700から4000の範囲にある

(3) : C/O (原子数比) が2/1から5.5/1である

(4) : 数平均分子量の6倍以上の分子量を有する高分子量成分が10重量%以下である。

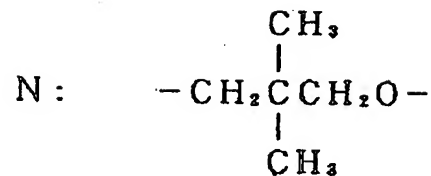
【請求項2】 請求項1(c)の長鎖ジオール成分が、 M_w/M_n が1.15以上2.0以下、数平均分子量が700から4000であって、かつその数平均分子量の6倍以上の分子量を有する高分子量成分が10重量%以下であるポリオキシテトラメチレングリコールであることを特徴とする請求項1に記載のポリエーテルエステルエラストマー。

【請求項3】 請求項1(c)の長鎖ジオール成分が、 M_w/M_n が1.15以上2.0以下、数平均分子量が700から4000であって、かつ数平均分子量の6倍以上の分子量を有する高分子量成分が10重量%以下であり、下記〔化1〕式で表されるネオペンチレンオキシ構造単位をNとし、下記〔化2〕式で表されるテトラメチレンオキシ構造単位をTとしたとき、NとTとにより構成され、Nの比率が2から50モル%であり、両末端がアルコール性水酸基である、共重合ポリエーテルグリコールであることを特徴とする請求項1記載のポリエーテルエステルエラストマー。



特平 11-233014

【化1】



【化2】



○ 【請求項4】 請求項3記載の長鎖グリコール成分をなす共重合ポリエーテルグリコールが、末端にないNについては、Nを挟んで隣接する構造単位が必ずTであり、Nが末端にある場合は、末端にあってアルコール性水酸基に結合されているNについては、アルコール性水酸基の反対側でNに隣接する構造単位が必ずTである構造を有する共重合ポリエーテルグリコールであることを特徴とする請求項1および3記載のポリエーテルエステルエラストマー。

【請求項5】 請求項1(c)の長鎖ジオール成分中のタングステン、モリブデン、バナジウムの全元素を合計した濃度が20ppm以下であることを特徴とする請求項1から4いずれか記載のポリエーテルエステルエラストマー。

○ 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は低温特性、耐屈曲性、耐摩耗性、弾性回復性および成形性、成形物表面の感触性に優れたゴム状弾性を有する新規な熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

主としてポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとし、ポリエーテルグリコールをソフトセグメントとしてなるポリエーテルエステルブロック共重合体である熱可塑性ポリエーテルポリエステルエラストマーは、ゴム状弾性を有す

る耐候性あるエラストマーとして電気・電子部品、自動車部品、繊維、フィルム等に用途を拡大しつつあり、熱可塑性エラストマーの中でも市場の伸びも大きい。

【0003】

通常、ポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメントとしてポリテトラメチレングリコールが広く使用されているが、その分子量や分子量分布によっては、ポリエーテルエステルエラストマー中のポリテトラメチレングリコール成分がその線状構造に由来して低温度領域において結晶化を起こし、使用条件によっては低温特性、弾性回復性等の物性が不十分となる。

【0004】

このような問題を解決する為に、原料のポリテトラメチレングリコールの分子量分布 (M_w/M_n) を狭く ($M_v/M_n \leq 1.60$) し、数平均分子量 (M_n) を比較的小さくする試みがなされている (特公平 3-40732、該明細書においては粘度平均分子量を M_w に代用している)。

【0005】

また、ポリエーテルグリコールの結晶化を防ぐ目的で、側鎖にアルキル基のついたもの、例えばポリ (2-メチル-1, 3-プロピレンオキシ) グリコールをソフトセグメントとして使用する発明等 (特公平 3-80170) が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

一般にポリテトラメチレングリコールや共重合ポリオキシアルキレングリコールはテトラヒドロフランまたはテトラヒドロフランと共重合モノマーを触媒存在下で開環重合し、精製工程を経て得られる。製造者によってプロセスに特色があるために、製品の物性に差が生じる。つまり、ポリテトラメチレングリコールは、製造プロセスの違いにより、分子量分布、オリゴマー量、残存重合触媒の種類と含有量などが異なるために、製品ジオールの特性、例えば、ポリオール粘度、結晶の量、縮合重合反応の速度、ポリエステルエラストマーの機械的、粘弾性的特徴が異なると考えられる。

【0007】

従来、ポリテトラメチレングリコールを得るための技術として、特開昭59-215320が知られており、また特開昭61-123626、特開昭59-221326には得られたポリテトラメチレングリコールの分子量分布が記載されている。オリゴマーを除去するための技術としては、特開平61-123629に薄膜分子蒸留装置を使用する方法が記載されており、特開平60-108424には水とアルコール溶剤を用いて分別する方法が記載されている。また、残存重合触媒含有量を調整するための技術としては、特開昭61-118420、特開昭61-115934、等に記載されている炭化水素またはハロゲン化炭化水素溶媒を添加して触媒を分離させる方法や特開平61-123629に記載されている吸着剤を用いる方法が知られている。

【0008】

しかしながら、ポリアルキレングリコールの分子量、分子量分布、オリゴマー量、残存重合触媒の含有量は、上述のように、ポリエステルエラストマーの品質に重要な因子であると考えられるにも関わらず、従来これらの因子の影響は詳細には知られてなく、またこれらの因子を精細に調整することにより、その物性を高度にバランスよく調整したポリエステルエラストマー製品はなかった。

【0009】

また、ソフトセグメントとして側鎖にアルキル基のついたポリエーテルグリコールを使用する場合には、比較的多量の側鎖にアルキル基のついたポリオキシアルキレンユニットを有しないと効果が発現しないことや、原料の環状エーテル（例えばメチルテトラヒドロフラン、メチルオキセタン）が高価であることなどから、この方法は工業的には殆ど利用されていないのが現状である。

【0010】

本発明はこのような不具合を解決するためのものであり、ソフトセグメント成分となるポリエーテルグリコールを適切に選定することにより、低温特性、耐屈曲性、耐摩耗性、弾性回復性、成形性、成形物の表面の感触などの優れたゴム状弾性を有する新規なポリエーテルエラストマーを提供することを目的とする。



【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための、本発明の第1のポリエーテルエステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体からなるジカルボン酸成分と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体からなる短鎖ジオール成分と、C/O（原子数比）が2/1から5.5/1であるポリエーテルグリコールからなる長鎖ジオール成分からなるポリエーテルポリエステルエラストマーであって、該ポリエーテルグリコールの分子量分布 M_w/M_n が1.15以上、2.0以下、数平均分子量が700から4000であって、数平均分子量の6倍以上の分子量を有する高分子量成分が10重量パーセント以下であり、該ポリエーテルグリコール単位が10から90重量%共重合されていることを特徴とするポリエーテルポリエステルエラストマーである。

【0012】

上記目的を達成するための、本発明の第2のポリエーテルエステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体からなるジカルボン酸成分と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体からなる短鎖ジオール成分と、上記ポリエーテルグリコールが分子量分布 M_w/M_n が1.15以上2.0以下、数平均分子量が700から4000であって、かつ数平均分子量の6倍以上の分子量を有する高分子量成分が10重量パーセント以下であるポリオキシテトラメチレングリコールであることを特徴とするポリエーテルポリエステルエラストマーである。

【0013】

また本発明の第3のポリエーテルエステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体からなるジカルボン酸成分と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体からなる短鎖ジオール成分と、上記ポリエーテルグリコールが、分子量分布 M_w/M_n が1.15以上2.0以下、数平均分子量が700から4000であって、かつ数平均分子量の6倍以上の分子量を有する高分子量成分が10パーセント以下である、〔化3〕式で表されるネオペンチレンオキシド構造単位をNとし、下記〔化4〕式で表されるテトラメチレンオ

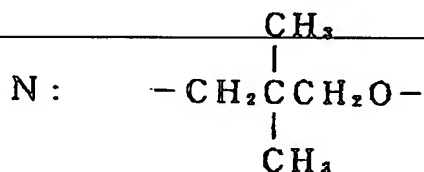


特平 11-233014

キシド構造単位をTとしたとき、NとTとにより構成され、Nの比率が2～50モルパーセントであり、両末端がアルコール性水酸基である、共重合ポリエーテルグリコールであることを特徴とする請求項1のポリエーテルエステルエラストマーであり、さらに末端にないNについては、Nを挟んで隣接する構造単位が必ずTであり、Nが末端にある場合は、末端にあってアルコール性水酸基に結合されているNについては、アルコール性水酸基の反対側でNに隣接する構造単位が必ずTである構造を有する共重合ポリエーテルグリコールであることを特徴とするポリエーテルポリエステルエラストマーである。

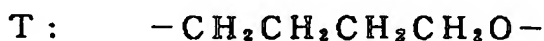
【0014】

【化3】



【0015】

【化4】



【0016】

さらに前記該ポリエーテルエステルエラストマーにおいてはN構造単位を5～50モルパーセント含むものが好適である。

【0017】

さらに、後述するように本発明における長鎖ジオール成分に、もし含まれる場合は、その製造触媒起源のタングステン、モリブデン、バナジウム元素（イオン）の合計濃度は20ppm以下であることが好ましい。

【0018】

本発明におけるジカルボン酸成分をなす芳香族ジカルボン酸及びそのエステル

形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

【0019】

また、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸等の脂環式、脂肪族のジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体を用いてもよい。

【0020】

これらは、単独、もしくは2種以上組み合わせて使用しても構わない。好適にはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸が用いられる。

【0021】

本発明における短鎖ジオール成分としては、通常、分子量が300以下の脂肪族ジオール及びそのエステル形成性誘導体を用いられる。例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

【0022】

また、1, 1-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等の脂環式ジオール及びこれらのエステル形成性誘導体、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン等、及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

【0023】

好適には、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

【0024】

上記の芳香族ジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオール及びこれらのエステル形成性誘導体との組合せにより、ポリエステルエラストマーのハードセグメント即ち短鎖ポリエステルが構成される。芳香族ジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオール及びこれらのエステル形成性誘導体との仕込みのモル比は1:1、2~1:2.5、好ましくは1:1.5~1:2.2である。

【0025】

好ましい組合せは、テレフタル酸またはテレフタル酸ジエステルと、エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールとの組合せ（すなわち、ポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレート）である。

【0026】

そしてさらに、ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントに使用することがより好ましい。この理由は、ポリブチレンテレフタレートは結晶化速度が大きく成形性が優れること、ポリエーテルエステルエラストマーとしたとき、ゴム弾性、機械的性質、耐熱性、耐化学薬品性等の物性バランスがよく備わっていること等による。

【0027】

この組合せに、他のジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体を15モルパーセント以内、または他のジオール及びそのエステル形成性誘導体を15モルパーセント以内加えて使用することもできる。

【0028】

本発明のポリエステルエラストマーに使用されるポリエーテルジオールはヘテロポリ酸を触媒として得ることができる。ヘテロポリ酸とは、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、バナジウム (V) の内少なくとも一種の酸化物と他の元素、例えばリン (P)、ケイ素 (Si)、砒素 (As)、ゲルマニウム (Ge)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、セレン (Se)、コバルト (Co) 等のオキシ酸が縮合して生じる酸であり、後者に対する前者の原子比は2.5~12である。

【0029】

このヘテロポリ酸は塩の状態でもよい。ヘテロポリ酸としては、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リンタングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブトタングストバナジン酸、ゲルマニウムタングステン酸、ホウタングステン酸、ホウモリブデン酸、ホウモリブドタングステン酸、ホウモリブトバナジン酸、ホウモリブドタングストバナジン酸、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、砒素モリブデン酸、砒素タングステン酸、チタンモリブデン酸、セリウムモリブデン酸およびこれらの金属塩が例示できる。

【0030】

製品ポリエーテルジオール（グリコール）中に含まれるヘテロポリ酸の濃度は Mo、W、V の元素（イオン）の合計濃度と定義し、この濃度は従来公知の方法で測定され、の 20 ppm（重量）以下であることが好ましい。さらに好ましくは 10 ppm 以下である。

【0031】

20 ppm（重量）を越えると、ポリエステルエラストマーを製造する際、重合し難くなり、また重合したとしても、得られたポリエステルエラストマーが着色しやすくなる。また、製品の耐候性、耐光性、耐酸化性、などを低下させる。

【0032】

本発明のポリエステルエラストマーに使用されるポリエーテルジオール中に含まれるオリゴマーはその含有量を低減させることが好ましい。オリゴマーには鎖状構造と環状構造のものがある。鎖状オリゴマーはポリエステルエラストマーのソフトセグメントに導入され、融点を低下させるために、耐熱性を下げるので好ましくない。また圧縮永久歪みにも悪影響を及ぼす。また環状オリゴマーは特にポリエステルエラストマーの成形時の離型性に悪影響を及ぼし、かつ表面にべたつき性を与え、触感上問題がでてくることが予想されるからである。

【0033】

次に、本発明のポリエステルエラストマーに使用されるポリエーテルグリコー

①

本発明のポリエステルエラストマーに使用されるポリエーテルグリコールは、特願平11-143133に示されている技術すなわち、ポリマー溶液相と触媒溶液相の二相系の反応において、触媒相中における原料モノマーの滞留時間と滞留時間分布を制御することにより分子量分布を制御する技術を用いて得ることができる。該ポリエーテルポリオールは、流通型反応器において、モノマーの供給速度（ $F : m^3/h$ ）、攪拌動力（ $P : kw$ ）、反応器内の全液体の体積（ $V : m^3$ ）および触媒量を最適に設定することで分子量分布を制御でき、特に高分子量の含有量を低く制御できる新規な技術を用いて得ることができる。

高分子量体の含有量を制御できる反応機構を推定すると以下の通りである。モノマーの反応系における滞留時間 V/F (h) を大きくすると、触媒相中のモノマーの滞留時間分布が大きくなり、得られるポリエーテルグリコールの高分子量成分が増大すると推定できる。逆に V/F (h) を減少させると反応系内でのモノマーの触媒相中での滞留時間分布が小さくなり、ポリエーテルグリコールの高分子量成分が減少すると推定できる。

生成するポリエーテルジオールの数平均分子量を変えずに分子量分布を制御するためには、 $V/F(h)$ の増減に応じて触媒量を調整し、触媒当量あたりの平均滞留時間を一定とすることで実現できることが判明した。

攪拌動力 P/V (kW/m^3) を大きくすると、触媒相とポリマー溶液間での物質移動量が多くなり、触媒相中の滞留時間が均一化し、モノマーの滞留時間分布も小さくなって、ポリエーテルジオールの高分子量成分は減少すると推定できる。逆に攪拌動力 P/V を小さくすると、触媒相中の滞留時間の分布が広くなり、モノマーの滞留時間分布が広がって、ポリエーテルジオールの高分子量成分は増加すると推定できる。

【0038】

V/Fは0.5～20hが好ましく、より好ましくは0.7～15hである。
V/Fを小さくすると反応転化率が低下し、V/Fを大きくすると反応時間が長くなるので上記数値の範囲から選択することが好ましい。

【0039】

P/Vは好ましくは0.2～6.0kW/m³であり、より好ましくは0.75～4.5kW/m³である。

【0040】

P/Vが小さくなると攪拌が充分行われず、P/Vが大きいと混合効果は頭打ちになり高分子鎖の切断などの好ましくない影響が出る。

【0041】

これらの関係式を表す実験式を(4)、(5)に示す。

【0042】

$$M_w/M_n = K \cdot (V/F)^\alpha \quad (4)$$

$$M_w/M_n = K' \cdot (V/F)^\beta \quad (5)$$

ここで、K、K'、 α 、 β は実験的に求められる数値である。

【0043】

以上のようにして、得られたポリエーテルグリコールを精製すると製品が得られるが、精製方法としては、炭化水素またはハロゲン化炭化水素溶媒を反応終了後のポリマー溶液に添加し、ポリエーテルジオール溶液に溶解しているヘテロポリ酸を分離させ、さらに残存するヘテロポリ酸を活性炭で吸着除去し、その後モノマーを蒸留で除去してから薄膜蒸留器でオリゴマーおよび残存する有機溶剤を除去する方法が例示できる。有機溶剤としては、炭化水素溶剤やハロゲン化炭化水素溶剤が好ましいが、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、クロロシクロヘキサン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、クロロホルム、~~メチレンジクロライド、トリクロロトリフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン~~、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、などが例示できる。他のポリエ

ーテルジオールについても、同様の方法で合成可能である。

【0044】

本発明のポリエーテルエステルエラストマーにおけるソフトセグメント、即ち長鎖ポリエステルを構成するポリエーテルグリコールは分子量分布、数平均分子量、オリゴマー含有量、高分子量成分、ヘテロポリ酸濃度が上述した数値の範囲にあることにより、ポリエステルエラストマーを製造した場合に、従来のポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルグリコールを使用したポリエステルエラストマーと異なり、物性バランスは大幅に改善される。すなわち、従来製品と比較して、本発明のポリエステルエラストマーは、高弾性、高弾性回復率、低永久圧縮歪み、低温特性、離型性、べたつき感のない成形品などの点で優れた実用性能を有するのである。

【0045】

このような共重合ポリエーテルグリコールは、3, 3-ジメチルオキセタン (3, 3-DMO) の単独カチオン重合、3, 3-DMOとネオペンチルグリコール (NPG) とのカチオン共重合、3, 3-DMOとテトラヒドロフラン (THF) のカチオン共重合、3, 3-DMOとNPGとTHFのカチオン三元共重合またはネオペンチルグリコールとテトラヒドロフランを原料として、アルコール性水酸基の存在下で活性を示す触媒の存在下、純テトラメチレングリコールの解重合が進行する反応条件下において製造することが出来る。

【0046】

本発明のポリエーテルエステルエラストマーにおけるソフトセグメントを構成する共重合ポリエーテルグリコールとしては、その末端にないNについては、Nを挟んで隣接する構造単位が必ずTであり、Nが末端にある場合には、末端にあってアルコール性水酸基の反対側でNに隣接する構造単位が必ずTである構造を有し、かつNが5～50モル%であるものが好適である。

【0047】

このような共重合ポリエーテルグリコールではNが必ず50モル%以下になる

【0048】

ポリエーテルエステルエラストマーにおける長鎖ポリエーテルエステル、即ちソフトセグメントの含量が比較的少ない場合（10～50重量%）には、前記共重合ポリエーテルグリコール中のNの含量が多い（15～50モル%）ことが優れた性能を発現させるために好ましい。

【0049】

一方、ソフトセグメントの含量が比較的多い（50～90重量%）場合には、Nの含量が少なくても（5～15モル%）よく、または上記ポリテトラメチレングリコールを使用しても、低温性能等の物性を十分良好にすることができる。

【0050】

本発明における好ましい共重合ポリエーテルグリコールは、アルコール性水酸基の存在化で活性を示す触媒の存在下、とくに上述したような触媒の存在下、多量のネオペンチルグリコールを仕込み、純テトラメチレングリコールの解重合が進む高い温度と、低いTHF濃度即ち高いポリマー濃度とからなる反応条件で製造される。

【0051】

アルコール性水酸基の存在下で活性を示す触媒としては、特開昭60-20366号公報にヘテロポリ酸が、特開昭61-120830号公報にヘテロポリ酸の塩が記述されているがこれらを用いることができる。

【0052】

本発明における好ましい共重合ポリエーテルグリコールは、前述の特殊な反応条件によって与えられる。すなわち、ネオペンチルグリコールの共重合比率を高めることができるのは、触媒に対するジオールのモル比が30であっても重合を進めることが出来るので、多量のネオペンチルグリコールを仕込むことが出来ることによる。また、純ポリ（テトラメチレンオキシ）グリコールの解重合条件で重合を進める為に、THFのみが連なるポリマー分子鎖の形成が抑制される。

【0053】

本発明における好ましいポリエーテルグリコールにおいて、ネオペンチルグリコールの共重合比率が50モル%以下であること、すなわち、NとNが直接連結

される構造が無いことは ^{13}C -NMRの解析から証明できる。

【0054】

本発明におけるポリエーテルグリコールとしては、数平均分子量が700～4000のものが使用される。好ましくは750～3500、さらに好ましくは800～3500である。この数平均分子量はGPC法等の種々の方法によって測定されるが、通常は末端を無水酢酸でアセチル化させ、未反応の無水酢酸を酢酸に分解後、アルカリで逆滴定（末端基滴定法）することにより水酸基価を求め、その値から求めることが出来る。

【0055】

この数平均分子量が700未満になると、重合した最終ポリエーテルエステル
のハード／ソフト比にもよるが、通常は短鎖ポリエステル（ハードセグメント）
の平均連鎖長が小さくなり、融点降下が激しくなって耐熱性に劣るため、ポリエ
ステルエラストマーとしてそのまま材料に使用する場合には好ましくない。

【0056】

また、数平均分子量が4000を超えると、単位重量当りのポリエーテルグリ
コール中の末端基濃度が低くなり、重合しにくくなり好ましくない。この重合し
やすさと融点のバランスを考慮すると、数平均分子量は700～4000が好ま
しく、さらに好ましくは750～3500、800～3500が特に好ましい。

【0057】

本発明のポリエステルエラストマーに使用されるポリエーテルグリコールは、
数平均分子量の6倍以上の分子量を有する高分子量成分の含有量が10重量%以
下であり、より好ましくは5重量%以下である。このようなポリエーテルグリコ
ールはその粘度が低く、重合時に相分離を起こしにくいため、重合速度が速く、
また得られるポリエステルエラストマーの低温性能や圧縮永久歪みが優れるとい
う利点がある。これはソフトセグメントの結晶化がある程度抑えられているから
と推定される。

【0058】

本発明のポリエーテルエステルエラストマー全体に占める全ポリエーテルグリ
コールユニット（ソフトセグメント）の量は10～90重量%であり、この値は

ポリエーテルエステルエラストマーを用いた目的とする最終成型品の要求物性による。この場合のポリエーテルグリコールユニットの量とは、ソフトセグメントの重量比のことであって、仕込のポリエーテルグリコールの全モノマー中に占める重量比のことではない。

【0059】

本発明における共重合ポリエーテルグリコールを用いたポリエーテルエステルエラストマーが特に低温性能において優れるのは、従来のポリテトラメチレングリコールの線状構造に基づく結晶化が、N単位がランダムに入ることによって阻害されることによる。これにより、ソフトセグメントのガラス転移温度以上で、ソフトセグメントの分子運動性が活発になる。

【0060】

一方、テトラヒドロフラン（THF）と3，3-ジメチルオキセタンとの共重合によってもNとTの連鎖ができ、これには種々の公知文献がある。例えばTHFと3，3-ジメチルオキセタンの共重合では、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20 (12), 3377-3385 (1982)においてその連鎖分布を¹H-NMRのダイアッドで調べて、ランダム共重合が可能なが示されている。また、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23 (8), 2283-2289 (1985)には¹³C-NMRのトリアッドから理想的なランダム共重合も実現されることが示されている。理想的にランダム共重合することは、～NN～連鎖も存在することを意味しており、これを¹³C-NMRにて証明している。

【0061】

従って、これらの方法によって得られるネオペンチルグリコール共重合ポリエーテルグリコールは、ランダム共重合にした場合、共重合比の高い場合は顕著にN単位が分子鎖中に連続して存在し、共重合効果に限界がある。

【0062】

これに比べて、本発明における好ましいネオペンチルグリコール共重合ポリエーテルグリコールには、～NN～連鎖が存在せず、価格的にも高価な3，3-ジメチルオキセタンを使用せず、安価なネオペンチルグリコールを用いるために経

済的にも優れる。

【0063】

一般に、ポリエーテルエステルエラストマーのハードセグメントは短鎖エステルであり、ソフトセグメントは長鎖エステルからなるが、ポリエーテル部分の末端はジカルボン酸成分とエステル結合にて連結し、ハードセグメントと連なっている。ここでは、ポリエーテル部分の片末端のエステル結合を構成するユニットも含めたものを便宜上ソフトセグメントとした。

【0064】

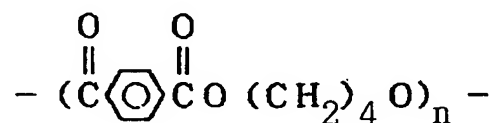
即ち、通常良く知られているポリエーテルエステルエラストマー〔ハードセグメント：ポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメント：ポリテトラメチレングリコール〕を例にとれば、ハードセグメントおよびソフトセグメントは、以下に示す〔化5〕式、〔化6〕式でそれぞれ定義される。

【0065】

ハードセグメント：

【0066】

〔化5〕



【0067】

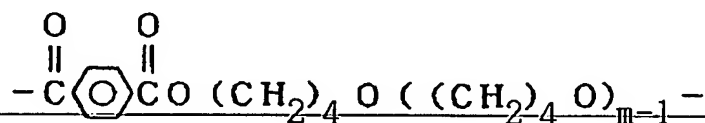
－（テレフタレート残基－ブチレンオキシ－） n －

ソフトセグメント：

－（テレフタレート残基－ブチレンオキシ－（テトラメチレンオキシ） $m-1$ －

【0068】

〔化6〕



【0069】

このハード／ソフトセグメントの比率は¹H-NMRを用いて正確に定量することが可能である。

【0070】

ソフトセグメントの量が10重量%より小さいと軟質性に劣り、エラストマーとしての満足のいく物性は期待できない。また、この量が90重量%を超えると軟質性は相当付与されるが、同時にハードセグメントの平均連鎖長が短くなり、物理的架橋点であるハードブロックが外力に対して抵抗できずに機械強度が著しく低下して、もはやエラストマー材料としては用途がなくなってしまう。また、融点も相当低下するため耐熱性にも劣り、好ましくない。より好ましいソフトセグメントの量は25～75重量%である。

【0071】

本発明のポリエーテルエステルエラストマーがさらに他のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂等の改質剤として使用される場合は、50重量パーセント以上のソフトセグメント成分が含まれるポリエーテルエステルエラストマーを使用することが出来る。

【0072】

このような本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、以下に示す公知の方法で製造できる。

【0073】

例えば、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低分子量グリコールおよびポリエーテルグリコールを触媒の存在下エステル交換反応させ、続いて得られる反応生成物を減圧下重縮合する方法、あるいはジカルボン酸とグリコール及びポリエーテルグリコールを触媒の存在下エステル化反応させ、ついで得られる生成物を重縮合する方法、また予め短鎖ポリエステル（例えばポリブチレンテレフタレート）を作っておき、これに他のジカルボン酸やジオールもしくはポリエーテルグリコールを加えたり、もしくは他の共重合ポリエステルの添加してエステル交換によりランダム化させる方法など何れの方法をとっても良い。

【0074】

エステル交換反応またはエステル化反応と重縮合反応に共通の触媒として、テトラ（イソプロポキシ）チタネート、テトラ（*n*-ブトキシ）チタネートに代表されるテトラアルキルチタネート、これらテトラアルキルチタネートとアルキレングリコールとの反応生成物、テトラアルキルチタネートの部分加水分解物、チタニウムヘキサアルコキシサイドの金属塩、チタニウムヘキサアルコキシサイドの金属塩、チタンのカルボン酸塩、チタニル化合物等のTi系触媒が好ましい他、モノ*n*-ブチルモノヒドロキシスズオキシサイド、モノ*n*-ブチルスズトリアセテート、モノ*n*-ブチルスズモノオクチレート、モノ*n*-ブチルスズモノアセテート等のモノアルキルスズ化合物、ジ*n*-ブチルスズオキシサイド、ジ*n*-ブチルスズジアセテート、ジフェニルスズオキシサイド、ジフェニルスズジアセテート、ジ*n*-ブチルスズジオクチレート等のジアルキル（またはジアリール）スズ化合物等が挙げられる。この他Mg、Pb、Zr、Zn、Sb等の金属または金属酸化物触媒が有用である。これらの触媒は単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用しても良い。特に単独で使用する場合には、テトラアルキルチタネート、または三酸化アンチモンが、組み合わせて使用する場合にはテトラアルキルチタネートと酢酸マグネシウムを用いることが好ましい。

【0075】

エステル化あるいは重縮合触媒の添加量は生成ポリマーに対して0.005～0.5重量パーセントが好ましく、特に0.03～0.2重量パーセントが好ましい。これら触媒はエステル交換またはエステル化反応開始時に添加した後、重縮合反応時に再び添加してもしなくても良い。

【0076】

また、ジカルボン酸やグリコールの一部としてポリカルボン酸や他官能ヒドロキシ化合物、オキシ酸等が共重合されていても良い。他官能成分は高粘度化成分として有効に作用し、その共重合し得る範囲は3モルパーセント以下である。

【0077】

かかる他官能成分として用いることが出来るものにはトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカル

ボン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびそれらのエステル、酸無水物等を挙げる事ができる。

【0078】

このようにして重合したポリエーテルエステルエラストマーの分子量は、一般には相対溶液粘度 (η_{rel}) や固有粘度 ($[\eta]$) にて表現される。本発明におけるポリエーテルエステルエラストマー0.5gを、o-クロロフェノール100mlに溶解し、キャノン・フェンスケ粘度計を用いて25℃にて測定した相対溶液粘度 (η_{rel}) にて評価したところ、 η_{rel} が1.4から2.5の範囲であると、ポリエーテルエステルエラストマーの物性に良い影響を与えることが分かっている。

【0079】

η_{rel} が1.4未満であると、分子量が十分大きくないため機械物性が弱く、またリアクターより排出する際にストランドの強度が弱くてペレット化するのが困難であって好ましくない。また、 η_{rel} が2.5を越えると、溶融粘度が上がリすぎて、リアクターから払い出しが出来にくくなる場合がある。機械物性とリアクターからの払い出しとのバランスを考慮すれば、より好ましい η_{rel} は1.5~2.3である。

【0080】

また、酸化防止剤をポリエーテルエステルエラストマーの製造中または製造後の任意の時期に加えることが出来るが、特にポリエーテルグリコールが高温に曝される時点、例えば重縮合反応に入る時点でポリエーテルグリコールの酸化劣化を防止する為重縮合反応を阻害せず、また触媒の機能を損なわない酸化防止剤を加えることが望ましい。

【0081】

これらの酸化防止剤としては燐酸、亜燐酸の脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステルや、次亜燐酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールAジホスファイト等のリン化合物、フェノール系誘導体特にヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジ

チオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル等のイオウを含む化合物、スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ系化合物を用いることができる。これらは単独で用いても2種以上組み合わせて用いても構わない。

【0082】

これら安定剤の添加量は、ポリエーテルエステルエラストマー100重量部に
対し、0.01～2重量部であることが望ましい。

【0083】

また、必要に応じて本発明におけるポリエーテルグリコールを、それ以外のポリエーテルグリコールで一部置換しても良い。かかる置換に用いられるポリエーテルグリコールとしてポリ（エチレンオキシ）グリコール、ポリ（プロピレンオキシ）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシ）グリコール、ポリ（1，2-プロピレンオキシ）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体、エチレンオキシドとTHFのブロック又はランダム共重合体、ポリ（2-メチル-1，3-プロピレンオキシ）グリコール、ポリ（プロピレンオキシ）ジイミドジ酸等が挙げられる。

【0084】

これら置換のポリエーテルグリコールは、本発明におけるポリエーテルグリコールの90重量%以下の範囲で用いられる。この値が90重量%を越えると本発明に用いられるポリエーテルグリコール中のNの含量にもよるが一般的に低温性能等の物性に満足な結果が得られない場合があるので好ましくない。これら置換に用いられるポリエーテルグリコールの好ましい数平均分子量は400～6000であり、特に1000～3000が好適である。好ましい置換ポリエーテルグリコールとしてはポリ（テトラメチレン）グリコールが挙げられる。

【0085】

ポリテトラメチレングリコールを置換に用いた場合、数平均分子量（ M_n ）が1800を越えると、分子量分布（ M_w/M_n ）によっては結晶化が起こって低温性能に好ましくない結果を与える場合がある。ここでは、この M_w/M_n 値が1.15以上2.0以下である、分子量分布の狭いものを用いることが好ましい

。さらに好ましくは 1.75 以下、特に好ましくは 1.6 以下である。

【0086】

最終的には得られたポリエーテルエステルエラストマーに対し必要に応じて更に酸化防止剤、カオリン、シリカ、マイカ、二酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、ケイソウ土、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等の充填剤や補強材、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸ビスアマイドのような滑剤ないしは離型剤、着色のためのカーボンブラック、群青、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、紺青、アゾ顔料、ニトロ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料等の染顔料、オクタブロモジフェニル、テトラブロモビスフェノールポリカーボネート等の難燃化剤、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、発泡剤、エポキシ化合物やイソシアネート化合物等の増粘剤、シリコンオイルやシリコン樹脂等、公知の各種添加剤を用いることが出来る。

【0087】

以下に詳しく本発明の実施形態を説明するが、本発明の方法によって得られた、ポリエーテルエステルエラストマーは低温特性、耐屈曲性、耐磨耗性および弾性回復性などエラストマーとして要求される基本的性能に優れるほか、さらに、そのソフトセグメントに使用するポリエーテルグリコールに上述のようなかってない特性を付与した結果、本発明の、ポリエーテルエステルエラストマーは、さらに高い機械的強度、小さい圧縮永久歪み、高い軟化温度、射出成形における金型離型性、成形品表面のべたつきのない指触感を獲得し、熱可塑性エラストマーの利用の範囲を拡大し、製品の好感度を高めることが出来る。

【0088】

本発明の方法によって得られた、ポリエーテルエステルエラストマーは耐熱性がよく、加工に対して十分な熱安定性を保有しているので、各種の熱可塑化成形に適用できる。例えば、射出成形、押し出し成形、吹き出し成形などによる各種成形品、フィルム、シート、積層フィルム、シート、異形成形品、チューブ、パイプ、容器などの形態とし、また必要に応じて、その溶液を利用する接着剤成分

、キャストフィルム、粉末を利用する被覆、さらに発泡体、バインダー、その他樹脂、ゴムへの添加材料などとして広範な手段と分野で利用できる。

【0089】

ここにこの種ポリエーテルエステルエラストマーの用途例を示し、本発明のもたらす産業上の利益を明らかにする。自動車部品として、具体例として等速ジョイントブーツ、スライドプレート、ドアラッチ、エアバッグカバー、フレキシブルジョイント、ベローズ、R & Pブーツ、サスペンションブーツなどが挙げられる。

【0090】

電子、電気機器用材料、部品としては、消音ギア、ラバースイッチ、携帯電話のアンテナカバー、プリンターラクターベルト、ビデオカメラグリップ、VT R用シール部品、機能性フィルムシート、ボールジョイント、電子部品用振動吸収性ダンパー、ファクシミリ用ロール、事務機器用ロール、HD、CD、MD、VD用振動吸収性ダンパー、その他多くの部品がある。

【0091】

工業資材、土木建築資材としての、道路緩衝材、橋梁用緩衝材、免震材料、その他各種緩衝材、改質材、油圧チューブ、パッキング、ダイアフラム、橋脚保護材、防舷材、ケーブルライナー、消防ホース、ガス管内張り、水中ポンプ、静電気防止シート、防水シート、複合シート、その他広い分野で使用される。

【0092】

生活用品、スポーツ用品として、スポーツシューズ、スプリングミッドソール、ヘアブラシ、ファスナー部品、ボールペングリップ、ゴルフボール、サングラスフレーム、キャスタークッション、モップジョイント、自転車ベルト、ドライヤーソフトコーム、ポンプ、キャップ、エンブレム、ボタン、自動車バンドなどがある。

【0093】

さらに、つけ加えると、とくに自動車、電気、建築、土木資材分野では、性能、耐久性に対する要求がとくに厳しく、広い温度領域（例えば-40～100℃）での柔軟性、低温度で剛性や脆性を増加させない、耐候性などの長期に亘る物

性、見かけ状態の維持特性、人の健康に対する安全性、さらに環境、廃棄に関する懸念の少ないことなど、現代の化学製品に対する要求、不安の高まる中で、本発明の熱可塑性ポリエステルエーテルエラストマーは、これらの要求を満たすことの出来るものである。

【0094】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0095】

はじめに、ホモポリテトラメチレングリコールとホモポリ（ネオペンチレンオキシ）グリコールとについて ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定し、その結果を参考にして、本発明における長鎖ジオール成分となるポリエーテルグリコールのNの連鎖分布を調べる。この時の試料の調製方法と解析結果とを、参考例1及び参考例2として以下に詳しく説明する。なお、NMRの測定条件は、下記の表1に示したとおりである。

【0096】

【表1】

【表1】

ポリエーテルグリコールのNMR測定条件

NMR 測定条件		
装 置	日本電子製 GX400FT-NMR(400MHz)	
観測核	^1H	^{13}C
観測幅	4000Hz	25000Hz
積算	100回	5000回
パルス	9.8 μs (45°)	4.9 μs (45°)
測定温度	25°C	25°C
濃度	5%CDCl ₃	5%CDCl ₃

【0097】

(製造例1)

図15に示す連続装置で以下に示す方法でポリエーテルポリオールを得た。テトラヒドロフラン（以下THF）に少量の水を加えてリンタングステン酸を溶

解し、比重 2.05 の触媒溶液を調整した。攪拌装置と還流冷却器を付けた 10 L の反応器 (4) に上記触媒溶液 3.6 L と THF を 4.8 L 加えて攪拌した。反応温度を 60℃ に設定し、モノマー (1) の THF を 4.2 L/h r の供給速度で反応器 (4) に供給した。反応液を相分離槽 (5) との間で循環させ、相分離した上層をモノマー供給速度と同一の速度で抜き出した。このときモノマーの滞留時間 V/F は 2.0 h r であり、攪拌動力 P/V は 1.9 kW/m^3 に設定した。反応中、反応器 (1) 中の触媒相中の配位水を含めた水の量が一定となるように水 (2) を供給した。相分離槽 (5) から抜き出した上層液を槽 (7) で濃縮し、層分離槽 (8) に反応液とオクタンを 50/50 (重量) の割合で攪拌混合し、相分離させて残存触媒を析出させた。次に吸着槽 (11) で活性炭により微量の触媒を吸着除去してから、蒸留塔 (13) で THF を蒸留除去し、相分離槽 (15) で相分離させた後、薄膜蒸留器 (17) で低分子成分を除去して数平均分子量 1840 のポリテトラメチレングリコールを得た。このものは分子量分布 $M_w/M_n = 1.53$ 、数平均分子量の 6 倍以上の分子量を有する高分子量体含有量 2.28%、W (タングステン) 含有量 270 p p b の特性を有していた。分子量は水酸基価から、分子量分布と高分子量体含有量はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) から求めた。

【0098】

GPC 分析条件は以下の通りである。

【0099】

GPC 分析条件

測定装置 Shodex GPC system 11

カラム Shodex OH pack SB806M : 2本 SB802.5 : 1本

検出器 RI

温度 60℃

溶離液 0.02M LiBr ジメチルアセトアミド溶液 1.0 ml/min

試料注入量 0.8% 溶液 (溶離液に溶解) 100 μ

標準サンプル

PTMG $M_n = 547,000$ ($M_w/M_n = 1.35$)

$M_n = 283,000$ ($M_w/M_n = 1.08$)

$M_n = 99,000$ ($M_w/M_n = 1.08$)

$M_n = 67,000$ ($M_w/M_n = 1.04$)

$M_n = 35,500$ ($M_w/M_n = 1.06$)

$M_n = 15,000$ ($M_w/M_n = 1.09$)

$M_n = 6,700$ ($M_w/M_n = 1.13$)

$M_n = 2,170$ ($M_w/M_n = 1.12$)

$M_n = 1,300$ ($M_w/M_n = 1.12$)

$M_n = 650$, THFモノマー

(参考例1)

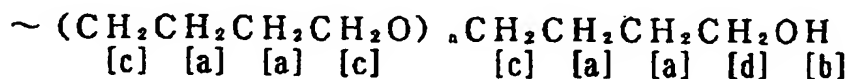
攪拌機及び還流コンデンサーを取り付けた500ccの3つ口フラスコを60℃の湯浴にセットし、これに200gのテトラヒドロフラン (THF) と300gの隣タングステン酸6水和物を仕込み、6時間攪拌を続けた後攪拌を止めて静置した。二層に分離した上層を取り出し、これに1gの消石灰を加え、ろ過した後、含まれるTHFを減圧留去し、ポリテトラメチレングリコールを得た。

【0100】

得られたポリテトラメチレングリコールの ^1H -NMRスペクトルを図1に示し、シグナルa～dを帰属した結果を下記の〔化7〕式に示す。

【0101】

〔化7〕

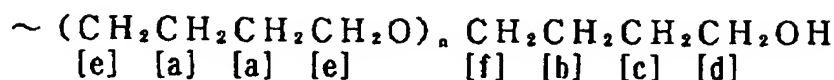


【0102】

同様に ^{13}C -NMRスペクトルを図2に示し、シグナルa～fを帰属した結果を下記の〔化8〕式に示す。

【0103】

【化8】



【0104】

この結果、ポリテトラメチレングリコールの主鎖と末端基の ^1H 及び ^{13}C -NMRスペクトルのケミカルシフトが確認された。

【0105】

(参考例2)

攪拌機及び還流コンデンサーを取り付けた100ccの3つ口フラスコを20

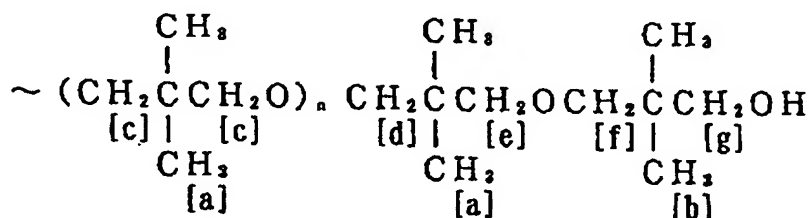
℃の水浴にセットし、これに20gのネオペンチルグリコールと20gの3,3-ジメチルオキセタンを仕込んだ。これに、攪拌しつつ0.1gの燐タングステン酸6水和物を加える。しばらくすると急激な反応がみられ、おさまる。これに1gの炭酸ナトリウムを加え、ろ過してポリ(ネオペンチレンオキシ)グリコールオリゴマーを得た。

【0106】

得られたポリ(ネオペンチレンオキシ)グリコールオリゴマーの ^1H -NMRスペクトルを図3に示し、シグナルa～gを帰属した結果を下記の【化9】式に示す。

【0107】

【化9】



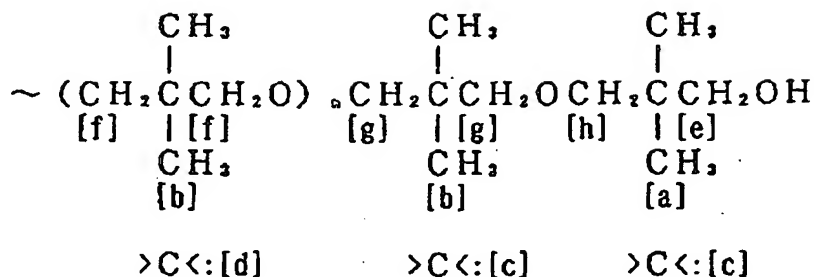
【0108】

同様に ^{13}C -NMRスペクトルを図4に示し、シグナルa～hを帰属した結果

を下記の【化10】式に示す。

【0109】

【化10】



【0110】

この結果、ホモポリ（ネオペンチレンオキシ）グリコールの主鎖と、末端基の ^1H 及び ^{13}C -NMRスペクトルのケミカルシフトが確認された。

【0111】

そして、本発明における長鎖ジオール成分として好適なポリエーテルグリコール二種類を以下のようにして製造し、これらが実質的にNN連鎖を含まないことを前記参考例1、2のNMRの帰属から確認する。

【0112】

ここで、前記ポリエーテルグリコールにおける、NとTとの比率は、該ポリエーテルグリコールを重クロロホルム溶液にし、 ^1H -NMR（400MHz）（日本電子製GX-400 FT-NMR）にて測定した。また、NとTの連鎖分布を調べるのに ^1H -NMRと同じ溶媒を用いて、同装置にて ^{13}C -NMR測定を行った。測定条件は前述の表1と同じである。

【0113】

（製造例2）

反応器に供給するモノマーをネオペンチルグリコール/THFの混合モノマー溶液とし、製造例1と同様の方法でN-T共重合ポリエーテルグリコールを得た。このものは数平均分子量1710、 ^1H -NMRより求めたネオペンチレンオキシド構造単位（N）の共重合比率38モル%、 M_w/M_n 1.47、 M_n の6

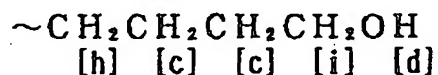
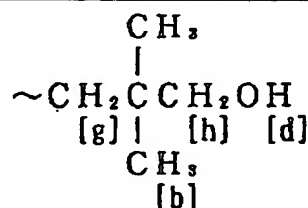
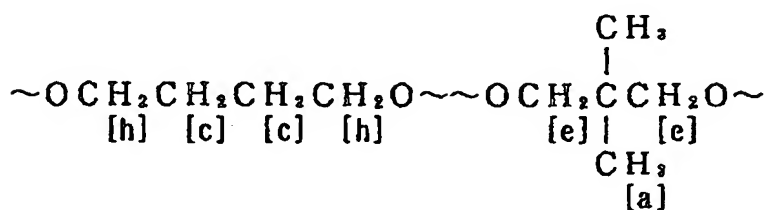
倍以上の高分子量成分の含有量4%、W含有量605ppbであった。

【0114】

オリゴマー抽出操作後に得られたポリマーの¹H-NMRスペクトルを図5に示し、参考例1、2を参考にして、シグナルa～iを帰属した結果を下記の〔化11〕式に示す。

【0115】

〔化11〕



【0116】

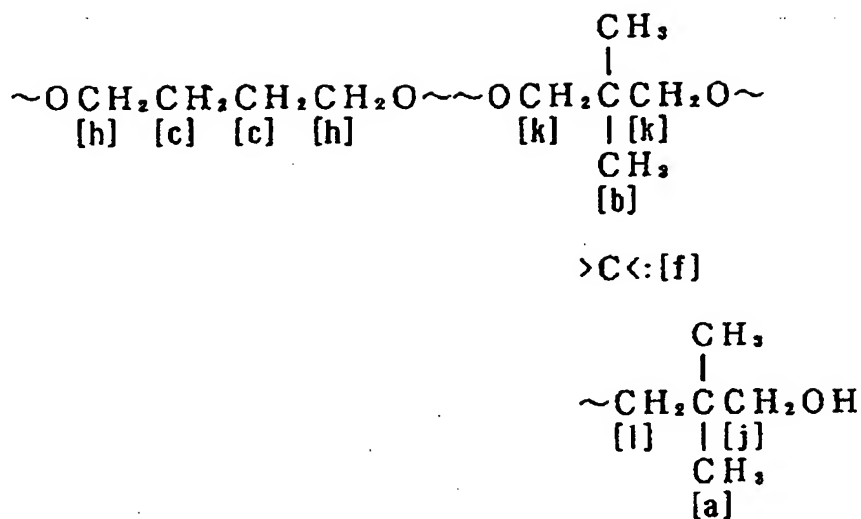
図5に示すように、このポリマーでは、NのOCH₂基のシグナルeが、参考例2のホモポリ（ネオペンチレンオキシ）グリコールの3.11ppm（図3のシグナルc）に対して3.14ppmと僅かに低磁場側に観測されており、N連鎖によるケミカルシフトと異なることがわかった。

【0117】

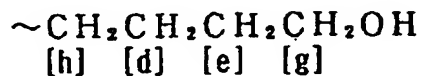
更に、このものの¹³C-NMRスペクトルを図6に示し、参考例1、2を参考にして、シグナルa～lを帰属した結果を下記の〔化12〕式に示す。

【0118】

【化12】



>C<: [f]



【0119】

図6に示すように、このポリマーでは、NのOCH₂基のシグナルkには多重線が認められず、またそのケミカルシフトは77.19 ppmで、参考例2のホモポリ（ネオペンチレンオキシ）グリコールのN連鎖に由来するシグナルf（77.87 ppm）と明らかに異なっている。

【0120】

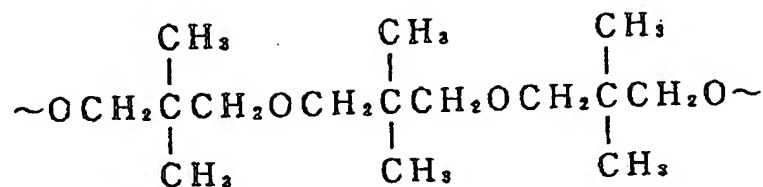
これらの情報を明確にする為、図6のスペクトルを拡大したグラフにより解析した。主鎖のNに関連するシグナルの¹³C-NMRスペクトル拡大図を図7に示す。NのCH₃基がb、>C<基がf、OCH₂基がkに帰属される。

【0121】

これからNに関連する連鎖分布を、トリアッド構造で解析した結果について以下に述べる。

【0122】

【化13】

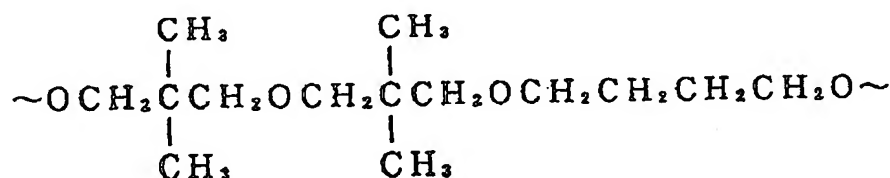


【0123】

参考例2のホモポリ（ネオペンチレンオキシ）グリコールの解析結果から、上記の【化13】式に相当する～NNN～があれば、図4に示すように $b = 22.56 \text{ ppm}$ (CH_3 基)、 $d = 37.09 \text{ ppm}$ ($>\text{C}<$ 基)、 $f = 77.87 \text{ ppm}$ ($-\text{CH}_2-$ 基) にシグナルが観察されるが、図7にはこのケミカルシフトは観測されず、このポリマーには～NNN～結合が無いことがわかる。

【0124】

【化14】



【0125】

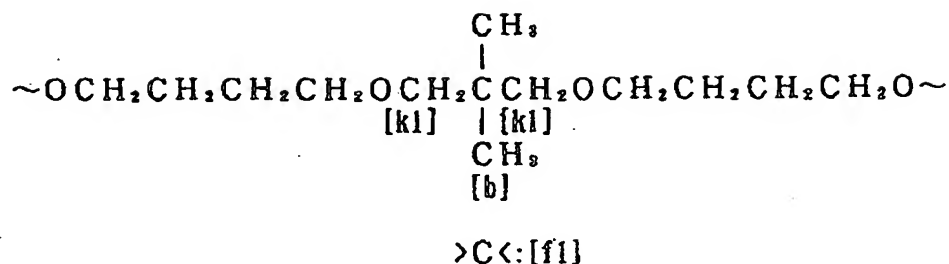
また、上記の【化14】式に相当する～NNT～があれば、Nユニットの2個の OCH_2 基はN側とT側で非等価となり、 OCH_2 基に基づく同じ大きさのシグナルが2本観測されるはずである。しかし、図7における OCH_2 基に基づくシグナル $k1$ は単一であり、このポリマー（製造例2で得られたポリエーテルグリコール）には～NNT～の存在が否定される。

【0126】

したがって、図7の各シグナル ($b : 22.49 \text{ ppm}$ 、 $f1 : 36.57 \text{ ppm}$ 、 $k1 : 77.19 \text{ ppm}$) は下記の【化15】式のように帰属される。

【0127】

【化15】



【0128】

以上の結果から、製造例2で得られたポリエーテルグリコールのNに関連する連鎖分布は、 $\sim \text{TNT} \sim$ のみが存在することが分かる。

【0129】

(製造例3)

製造例1に記述した反応器に供給するモノマーを、ネオペンチルグリコールとTHFの混合モノマーとし、製造例1と同様な方法で重合させて、ネオペンチルグリコール-テトラメチレングリコール(N-T)共重合ポリマーを得た。その水酸基価を定量し、これより数平均分子量を求めると1740であり、 $^1\text{H-NMR}$ よりネオペンチレンオキシド構造単位(N)の共重合比率は11モル%であった。また M_w/M_n は1.50、 M_n の6倍以上の高分子量成分の含有量3重量%、W含有量500ppbであった。

【0130】

上記の製造例1、2、3で得られた各種新規なポリエーテルグリコールを長鎖ジオール成分として用い、下記の実施例1～12において、本発明のポリエーテルエステルエラストマーを製造した。また、従来のポリエーテルグリコールを長鎖ジオール成分として用い、比較例1～5において、従来のポリエーテルエステルエラストマーを製造した。そして、各実施例、比較例で得られたポリエーテルエステルエラストマーの物性を、以下の項目で評価した。

【0131】

〔相対溶液粘度〕

ポリエーテルエステルエラストマー0.5gをo-クロロフェノール（和光純薬製試薬特級）100mlに溶解し、キャノン・フェンスケ粘度計を用いて、25℃における相対溶液粘度（ η_{rel} ）を測定した。

【0132】

〔融点〕

SEIKO電子工業社製示差熱量計（DSC-200）を用い、ポリエーテルエステルエラストマー約10mgを用い、昇温速度10℃/min、窒素雰囲気下（10cc/min）にて吸熱ピークを測定して、そのトップの温度を調べた。

【0133】

〔破断強度（Tb）及び破断伸び（El）〕

JIS K6301に従って25℃で測定した。

【0134】

〔硬度〕

ショアD硬度を測定した。

【0135】

〔10%モジュラス〕

長さ20mm×幅3mm×厚み2mmの試験片を用い、ヘッドスピード20mm/minにて-25℃で測定した。

【0136】

〔弾性回復率〕

長さ20mm×幅3mm×厚み2mmの試験片を用い、ヘッドスピード20mm/minにて-25℃にて200%まで引張り、同温度にて5分間保持し、1分間緩和後の伸度を測定して計算した。

【0137】

〔金型離型性〕

東芝機械製 IS-80CNを用い、射出温度190～210℃、射出圧力50～60kg/cm²、金型温度60℃の条件下で射出成形した場合の試験片（130×11×2mm）の金型離型性を◎、○、△、×でその程度を示した

。◎は極めて離型しやすく、×ははがれにくい程に離型性が悪いことを示す。

【0138】

〔ダンロップ反撥弾性率〕

BS903に基づき、室温で測定した。

【0139】

〔圧縮永久歪み〕

JIS K6301に基づき、室温で22時間、および70℃で22時間の条件で測定した。

【0140】

〔ビカット軟化点〕

JIS K7206に基づき、荷重1kg、昇温速度 50℃/hrで、1mm侵入時の温度を測定した。

【0141】

〔テーパー磨耗〕

JIS K7311に基づき、H-18輪、荷重1kg、1000回転させた時の磨耗量 (mg) にて評価した。

【0142】

〔デマーシャ屈曲〕

試験片に2mmの亀裂をつけて、10万回室温にて、屈曲させて、最初の亀裂との差を測定した。

【0143】

〔べたつき性〕

射出成形した試験片を指触により、○、△、×でその程度を示した。○はべたつき感が全くなく、×はべたつきがひどく感じられるものとした。

【0144】

さらに、ポリエーテルエステルエラストマーのハード/ソフト含量は、得られたエラストマーを重クロロホルム/トリフルオロ酢酸 (TFA) = 2/1 (体積比) に溶解し、¹H-NMRにて測定した (200MHz、ブルツカー製AC=200T FT-NMR)。

【0145】

また、ポリエーテルエステルエラストマー中のソフトセグメント中のNとTの連鎖は、得られたエラストマーを重クロロホルム／トリフルオロ酢酸（TFA）＝2／1（体積比）に溶解し、 ^{13}C -NMR（ ^1H 完全デカップリング）にて測定した（50MHz、ブルッカー製AC-200T FT-NMR）。 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRの測定条件を表2に示す。

【0146】

【表2】

【表2】

ポリエーテルエラストマーのNMR測定条件

NMR 測定条件		
装 置	ブルッカー製AC200 FT-NMR(200MHz)	
観測核	^1H	^{13}C
観測幅	2000Hz	12500Hz
積算	50回	5000回
パルス	9.8 μs (45°)	4.9 μs (45°)
測定温度	25℃	25℃
濃度	10%CDCl ₃ /TFA	10%CDCl ₃ /TFA

溶媒：CDCl₃/TFA（トリフルオロ酢酸）＝2／1（体積比）

【0147】

（実施例1）

1リットルの縮合用リアクターにジメチルテレフタレート（和光純薬製試薬特級、以下同じ）133g、1，4-ブタンジオール（和光純薬製試薬特級、以下同じ）148g、製造例2で調製したN（ネオペンチレンオキシ基）-T（テトラメチレンオキシ基）コポリエーテルグリコール112g、イルガノックス1010（チバガイギー製）1.0gを仕込み、窒素置換後、窒素雰囲気下で200℃まで昇温した。

【0148】

次いでテトライソプロポキシシタネート（東京化成製試薬1級、以下同じ）を0.1g添加した。同温度で30分間ホールドさせた後に、230℃に昇温させ、2時間30分エステル交換反応をおこなった。留出してきたメタノール量は理

論量の95%であった。ついで温度を250℃にし、30分かけて0.5mmHgまで減圧し、その後2時間30分かけて縮合反応を行ったところ透明な粘りよい重合体が得られた。

【0149】

得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は1.75であり、 1H -NMRから求めたソフト量は42.8wt%であった。

【0150】

得られたエラストマーは融点(この場合207℃)よりも30℃高い温度で圧縮成形し、各種物性試験に供した。

【0151】

(実施例2)

実施例1で仕込のジメチルテレフタレートを91g、1,4-ブタンジオールを102g、製造例2で得られたN-Tコポリエーテルグリコールを230g用いた以外は実施例1と同様におこなった。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は2.12であり、 1H -NMRから求めたソフト量は70.6wt%であった。

【0152】

(実施例3)

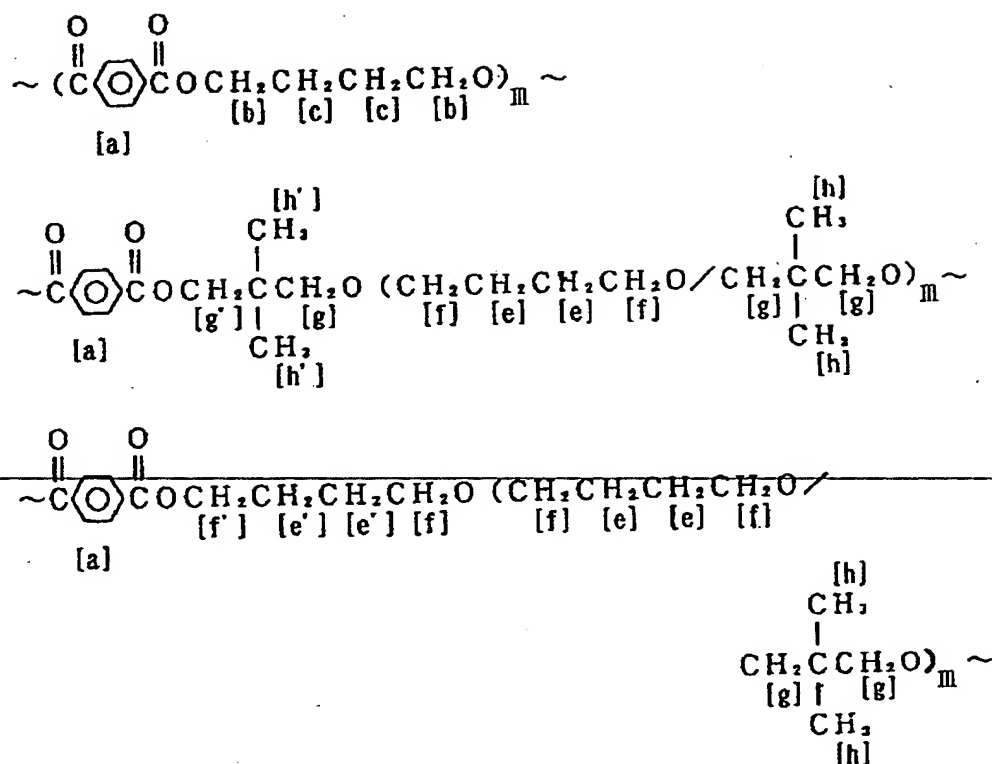
ポリエーテルグリコールとして製造例3で得られたものを用いた以外は実施例1と同様に行った。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は1.72であり、 1H -NMRから求めたソフト量は42.5wt%であった。このエラストマーの 1H -NMR、 ^{13}C -NMRをそれぞれ図8、9に示す。

【0153】

1H -NMRスペクトルの帰属は、前述の製造例2、3で得られたポリエーテルグリコール及び通常のポリエーテルエステルエラストマーの 1H -NMRスペクトルの帰属及び積分強度を参考に行った。その結果を下記の〔化16〕式に示す。

【0154】

【化16】

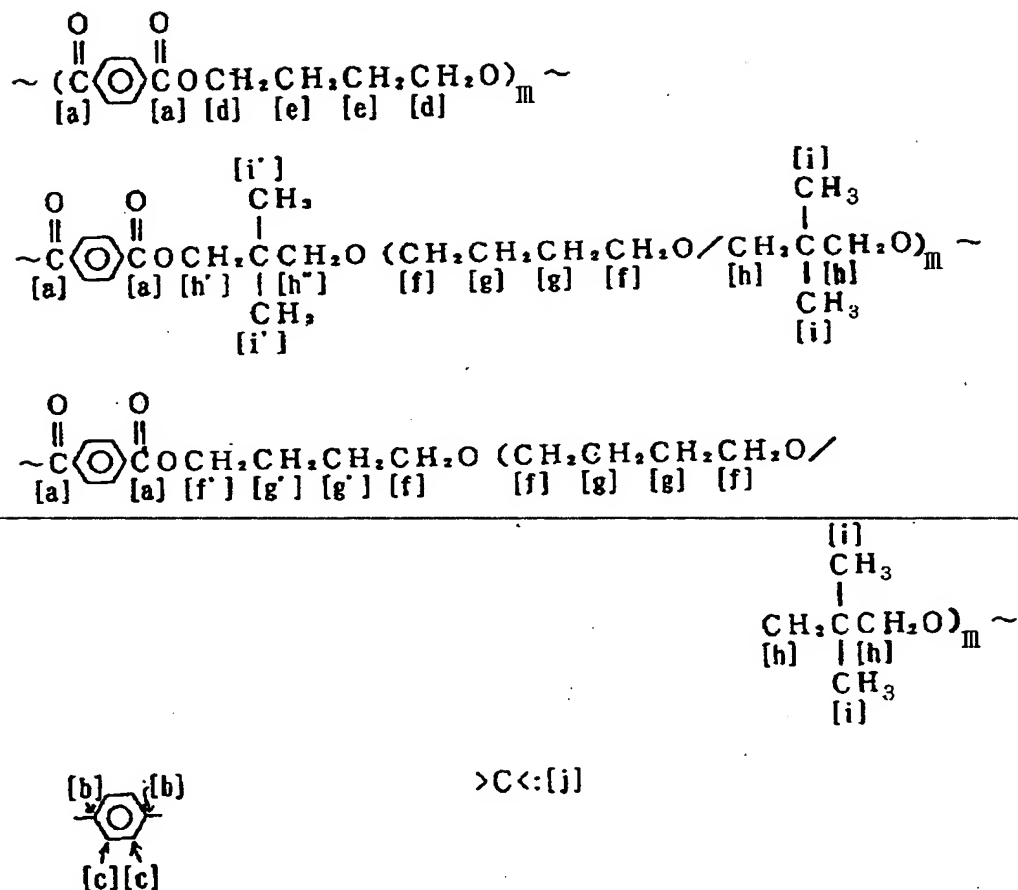


【0155】

同様に¹³C-NMRの帰属を行った結果を下記の【化17】式に示す。¹³C-NMR解析は、主にポリエーテルユニット（ソフトセグメント）部分のNとTの連鎖分布を調べるために行った。

【0156】

【化17】



【0157】

図9における77ppm近辺のスペクトル拡大図を図10に示した。ここで、大きな3本のシグナルは溶媒の重クロロホルムの炭素に基づくものである。

【0158】

図10から分かるように、ポリエーテルエステルにした場合も、ネオペンチレンオキシユニットの $-\text{CH}_2\text{O}-$ に基づくシグナルhは、原料の製造例1で得られたポリエーテルグリコール（図7のk1）と同様に、1本のシグナルのみ観察される。従ってここで得られたポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメントには、 $\sim\text{TNT}\sim$ 連鎖のみが存在することが証明された。

【0159】

(実施例4)

仕込のジメチルテレフタレートを110g、1,4-ブタンジオールを122g、製造例3で得られたN-Tコポリエーテルグリコールを135gにした以外は実施例1と同様に行った。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は1.77であり、 ^1H -NMRから求めたソフト量は53.1wt%であった。

【0160】

(実施例5)

仕込のジメチルテレフタレート91g、1,4-ブタンジオール102gに、製造例3で得られたN-Tコポリエーテルグリコール158gにした以外は実施例1と同様におこなった。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は1.92であり、 ^1H -NMRから求めたソフト量は61.9wt%であった。

【0161】

(実施例6)

仕込のジメチルテレフタレート91g、1,4-ブタンジオール102gに、製造例3で得られたN-Tコポリエーテルグリコール230gにした以外は、実施例1と同様に行った。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は2.02であり、 ^1H -NMRから求めたソフト量は72.0wt%であった。

【0162】

また、このポリエステルエーテルエラストマーの ^1H 及び ^{13}C -NMRのスペクトルを、図11、12にそれぞれ示した。

【0163】

さらに、粘弾性スペクトロメーターにより、動的貯蔵弾性率(E')及び $\tan \delta$ の温度依存性を調べた。粘弾性スペクトロメーター(DMA)としては、デュポン・インストルメント社製の983DMAを用い、下記の表3に示す測定条件で測定した。

【0164】

【表3】

【表3】

ポリエーテルエステルエラストマーのDMA測定条件

	DMA 測定条件
試験片厚み	約 2 mm
スパン長さ	約 20 mm
測定温度幅	-130℃~130℃
昇温速度	2℃/min
測定モード	引っ張り
周波数モード	共鳴周波数

【0165】

その解析結果を、後述の比較例3の結果と共に図13、14に示す。

【0166】

NMRの帰属は実施例3と同様であり、ポリエーテルエステルエラストマーとしたときにソフトセグメントには~TNT~連鎖のみが存在することが¹³C-NMRから証明された。

【0167】

(実施例7)

仕込のポリエーテルグリコールとして、製造例2で得られたN-Tコポリエーテルグリコール130gと製造例1で得られたポリテトラメチレングリコール100gとの混合物の112gを用いた以外は、実施例1と同様に行った。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は2.12であり、¹H-NMRから求めたソフト量は42.0wt%であった。

【0168】

(実施例8)

仕込のポリエーテルグリコールとして、製造例2で得られたN-T共重合ポリエーテル160gと製造例1のポリテトラメチレングリコール70gの混合物230gを用いた以外は、実施例7と同様におこなった。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は2.12であり、¹H-NMRから求めたソフト量は71.5wt%であった。

【0169】

(実施例 9)

仕込のポリテトラメチレングリコールとして保土ヶ谷化学製の PTG-1000 ($M_n=1010$ 、 $M_w/M_n=2.11$ 、オリゴマー含有量 4.5 wt%、高分子量成分 5.3 wt%) を使用した以外は実施例 1 と同様に行った。すなわち、ジメチルテレフタレート 91 g、1, 4-ブタンジオール 102 g、製造例 2 の N-T コポリエーテル 130 g、上記ポリテトラメチレングリコール 100 g を用いて得られたエラストマーの相対溶液粘度 (η_{rel}) は 2.02 であり、 1H -NMR から求めたソフト量は 70.5 wt% であった。

【0170】

(実施例 10)

仕込のジメチルテレフタレートを 121 g、ジメチルイソフタレートを 12 g、1, 4-ブタンジオールを 148 g、ポリエーテルグリコールを 112 g にした以外は実施例 1 と同様におこなった。

【0171】

得られたエラストマーの相対溶液粘度 (η_{rel}) は 1.75 であり、 1H -NMR から求めたソフト量は 42.0 wt% であった。

【0172】

(実施例 11)

仕込のテレフタル酸 (和光純薬製試薬特級) を 94 g、1, 4-ブタンジオールを 122 g、製造例 3 の N-T コポリエーテルグリコールを 135 g、イルガノックス 1010 (チバガイギー製) 1.0 g を仕込み、窒素置換後、窒素雰囲気下で 200℃ まで昇温した。次いでテトライソプロポキシチタネートを 0.1 g 添加した。同温度で 30 分間ホールドさせた後に 230℃ に昇温させ、1 時間 30 分エステル化反応させた。

【0173】

ついで温度を 250℃ にし、30 分かけて 0.3 mmHg まで減圧し、その後 2 時間 30 分かけて縮合反応を行ったところ、透明な粘ちよう重合体を得られた。得られたエラストマーの相対溶液粘度 (η_{rel}) は 1.75 であり、 1H -

NMRから求めたソフト量は53.0wt%であった。

【0174】

(実施例12)

ポリエーテルグリコールとして、製造例1で製造したポリテトラメチレングリコールのみを用い、実施例1と同じ条件で、ジメチルテレフタレート91g、1,4-ブタンジオール102g、製造例1のポリテトラメチレングリコール130gを用いて重合を行った。得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は1.68であり、 ^1H -NMRから求めたソフト量は42.4wt%であった。

【0175】

(比較例1)

ポリエーテルグリコールとして、保土ヶ谷化学製のポリテトラメチレングリコール(PTG-1800: $M_n=1897$ 、 $M_w/M_n=2.54$ 、オリゴマー量13.4wt%、高分子量成分含有量13.39重量%)を用い、ジメチルテレフタレート91g、1,4-ブタンジオール102g、このポリテトラメチレングリコール130gを用いて、実施例1と同様に重合をおこなった。

【0176】

得られたエラストマーの相対溶液粘度(η_{rel})は1.68であり、 ^1H -NMRから求めたソフト量は42.7wt%であった。

【0177】

各実施例および比較例の物性、成形特性の測定結果を、実施例1~6および12については比較例1とともに表4に、さらに実施例7~11については表5に示す。

【0178】

【表4】

【表4】ハード/ソフト比の異なるTPEEの物性評価

実験例 比較例	TPEE製造			機械物性			低温特性(-25℃)		全量 結晶性	タンロウ° 反弾性率 (%)	圧縮変形率(%)		グライット 軟化温度 (°C)	ターバー 磨耗 (mg)	ターバー 磨耗 (mm)	べと つき
	ηrel	融点 (°C)	ソフト (wt%)	Tb (kg/cm ²)	E1 (%)	引張 (D)	10%引張 (kg/cm ²)	弾性回復率 (%)			引張	70°C				
実験例1	1.75	205	42.8	270	850	41	47	95.0	○	68.3	25	50	142	128	2.6	○
実験例2	2.12	161	70.6	115	860	22	12	98.8	○	80.1	15	55	75	196	3.3	○
実験例3	1.72	204	42.5	290	850	41	71	85.2	○	69.1	25	49	146	100	2.5	○
実験例4	1.77	192	53.1	230	1000	39	54	93.5	○	72.0	27	52	143	102	2.6	○
実験例5	1.92	180	61.9	180	980	32	29	98.5	○	76.5	20	58	76.7	110	3.1	○
実験例6	2.02	159	72.0	112	800	25	16	98.0	○	78.6	18	58	78	125	3.0	○
実験例12	1.68	205	42.4	255	860	48	90	78.5	◎	65.0	22	48	150	100	3.0	○
比較例1	1.68	200	42.7	225	845	50	127	65.5	○	60.5	25	50	157	97	3.0	△

【0179】

【表5】

【表5】 ポリテトラメチレングリコールブレンドの検討

施例 較例	P P E構造			機械的物性			低温特性（－2 5℃）		金型 離型性	べたつき
	カーボ	融点 ℃	ソフト成分 (w t. %)	Tb (kg/cm ²)	EI %	硬度 (D)	10%モジュラス (kg/cm ²)	弾性回復率 (%)		
実施例 7	1.75	165	42.0	125	890	49	45	91.5	◎	○
実施例 8	2.12	164	71.5	128	930	26	20	96.5	○	○
実施例 9	2.02	166	70.5	108	880	25	22	95.1	○	○
実施例 10	1.75	167	42.0	290	920	47	68	85.8	◎	○
実施例 11	1.75	205	53.0	280	830	46	70	84.5	◎	○

実施例10：イソフタレートと9.1wt%、テレフタレートと共重合した

実施例11：ジメチルテレフタレートの代わりにテレフタル酸を用い、直接重合にてポリエーテルエステルエラストマーを重合した。

が分かる。

【0181】

また、粘弾性スペクトロメーターによる E' の温度依存性(図13)を見ると本発明のポリエーテルエステルエラストマー(実施例6)は、ソフトセグメントのガラス転移温度以上になると E' が急激に小さくなる。

【0182】

また、 $\tan \delta$ の温度依存性を図14に示す。

【0183】

この結果から本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、ソフトセグメントの結晶化が全く起こらず、ガラス転移温度以上で分子運動性が活発になることが明かとなった。

【0184】

【発明の効果】

本発明のポリエーテルエステルエラストマーは、従来のこの種のポリエステルエラストマー(ポリエーテルエステルタイプ)に比べて低温で硬化しないため、同一硬度で比較した場合、低温特性、耐屈曲性、耐摩耗性及び弾性回復性の優れたゴム状弾性を有する。

【0185】

そのために、耐熱・耐油性が要求され、かつゴムらしさの要求される熱可塑性エラストマーとして前述のように自動車部品(特にエンジン周り、内装)や、チューブ、ホース、ギア、電線被覆材等の工業用品、ポリエステルやポリカーボネート樹脂の耐衝撃性改良材として好適に使用されるという効果を有する。

【0186】

さらに、本発明のポリエステルエラストマーは成形品の表面のべたつき感がなく、使用者に好感触を与えるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1のポリエーテル(コトニメチレンオキシシ)グリコールの $^1\text{H-NMR}$ スペ

【図2】

参考例1で得られたホモポリ（テトラメチレンオキシ）グリコールの ^{13}C -NMRスペクトル図である。

【図3】

参考例2で得られたホモポリ（ネオペンチレンオキシ）グリコールの ^1H -NMRスペクトル図である。

【図4】

参考例2で得られたホモポリ（ネオペンチレンオキシ）グリコールの ^{13}C -NMRスペクトル図である。

【図5】

製造例1で得られたポリエーテルグリコールの ^1H -NMRスペクトル図である。

【図6】

製造例1で得られたポリエーテルグリコールの ^{13}C -NMRスペクトル図である。

【図7】

製造例1で得られたポリエーテルグリコールの ^{13}C -NMRスペクトルにおける各シグナルの拡大図である。

【図8】

実施例3におけるポリエーテルエステルエラストマーの ^1H -NMRスペクトル図である。

【図9】

実施例3におけるポリエーテルエステルエラストマーの ^{13}C -NMRスペクトル図である。

【図10】

実施例3におけるポリエーテルエステルエラストマーの ^{13}C -NMRスペクトルであって、77ppm付近を拡大したスペクトル図である。

【図11】

実施例6におけるポリエーテルエステルエラストマーの ^1H -NMRスペクトル図である。

ル図である。

【図 12】

実施例 6 におけるポリエーテルエステルエラストマーの ^{13}C -NMR スペクトル図である。

【図 13】

実施例 6 のポリエーテルエステルエラストマーの動的貯蔵弾性率 (E') の温度変化を示すグラフである。

【図 14】

実施例 6 のポリエーテルエステルエラストマーの $\tan \delta$ の温度変化を示すグラフである。

【図 15】

本発明のポリエステルエラストマーに使用されるポリエーテルグリコールを得るための装置の一例である。

【符号の説明】

- 1 モノマー
 - 2 水
 - 3 触媒溶液
 - 4 反応器
 - 5 分離槽
 - 6 モノマー
 - 7 濃縮器
 - 8 分離槽
 - 9 溶媒
 - 10 触媒溶液
 - 11 吸着槽
 - 12 吸着剤
 - 13 精製塔
 - 14 モノマー
 - 15 分離槽
-

特平 1 1 - 2 3 3 0 1 4

1 6 溶媒

1 7 精製装置

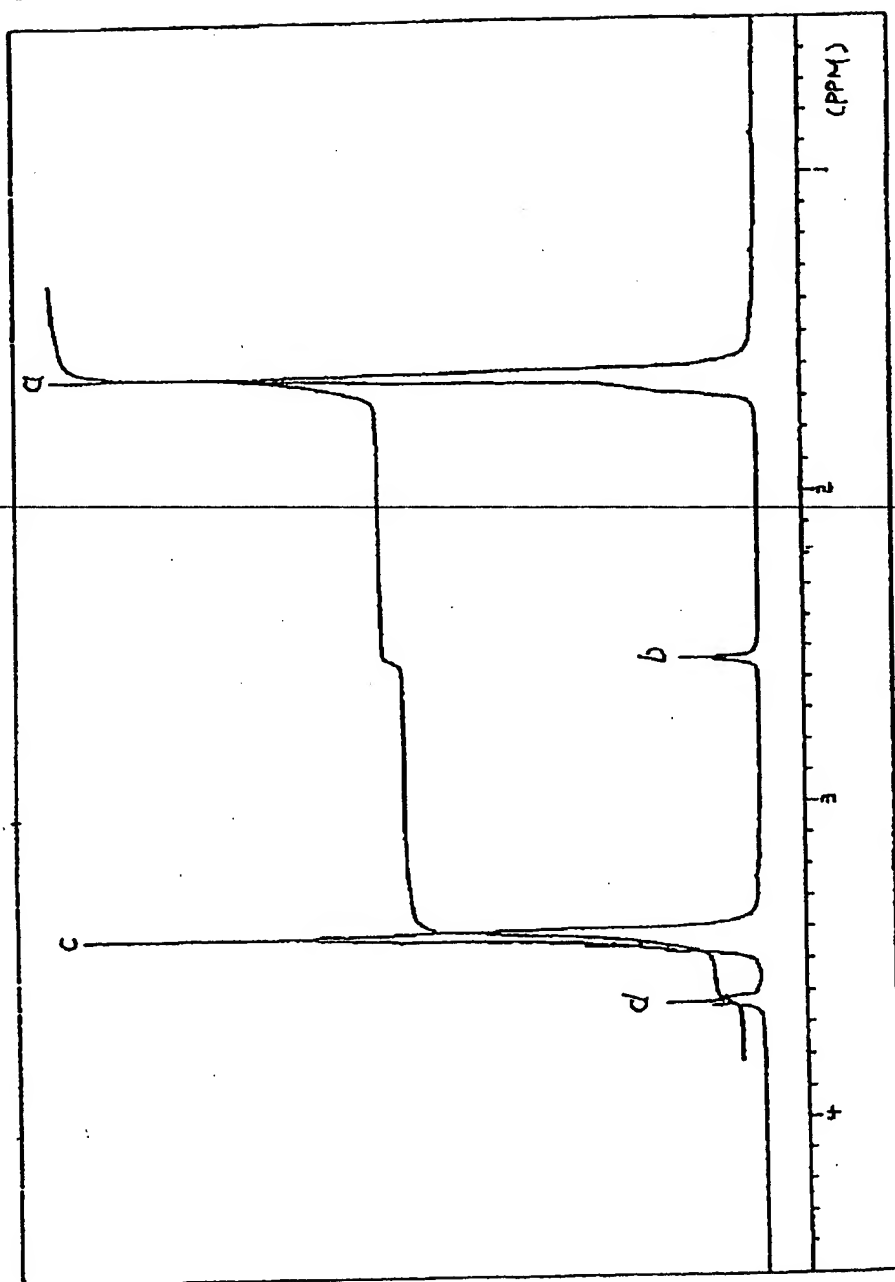
1 8 低沸成分

1 9 製品

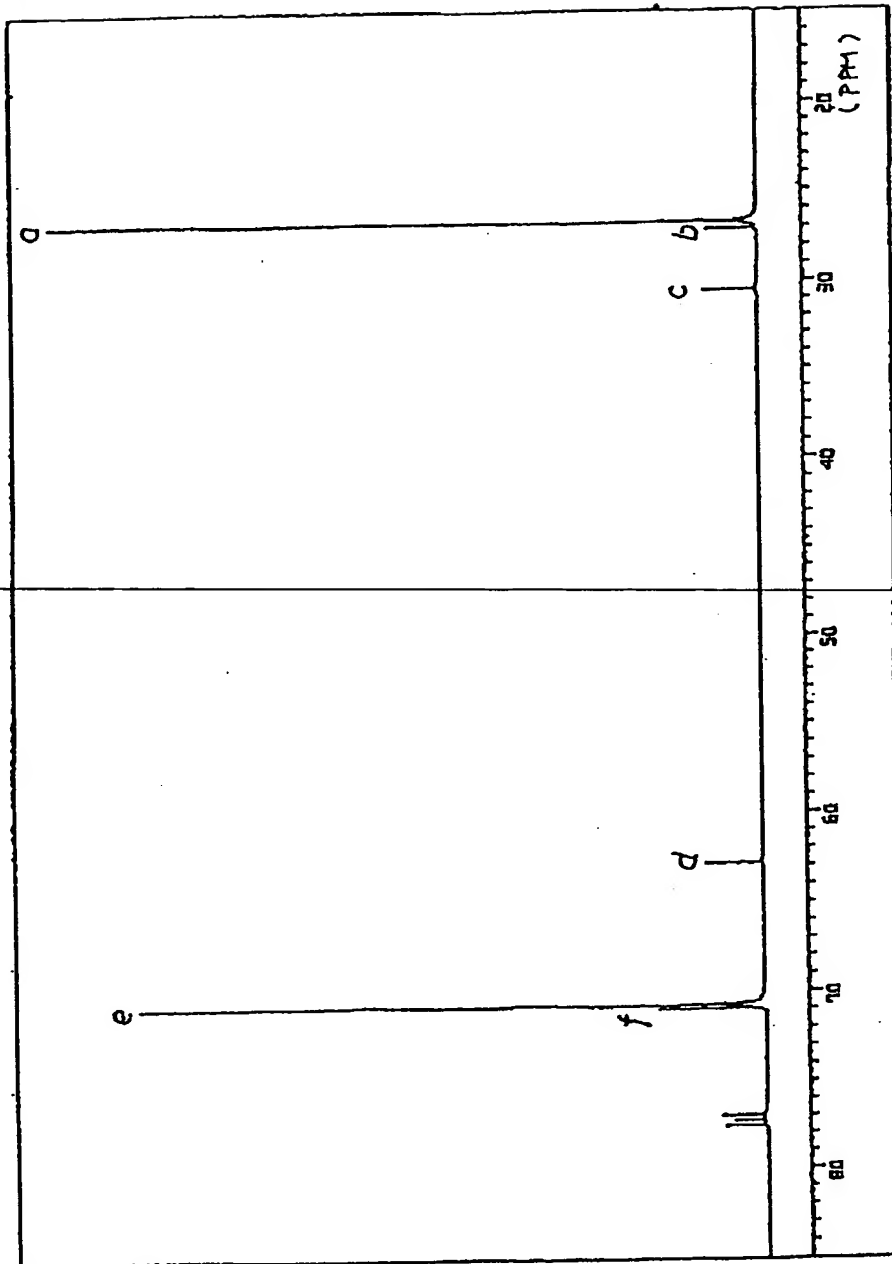
特平 11-233014

【書類名】 図面

【図1】

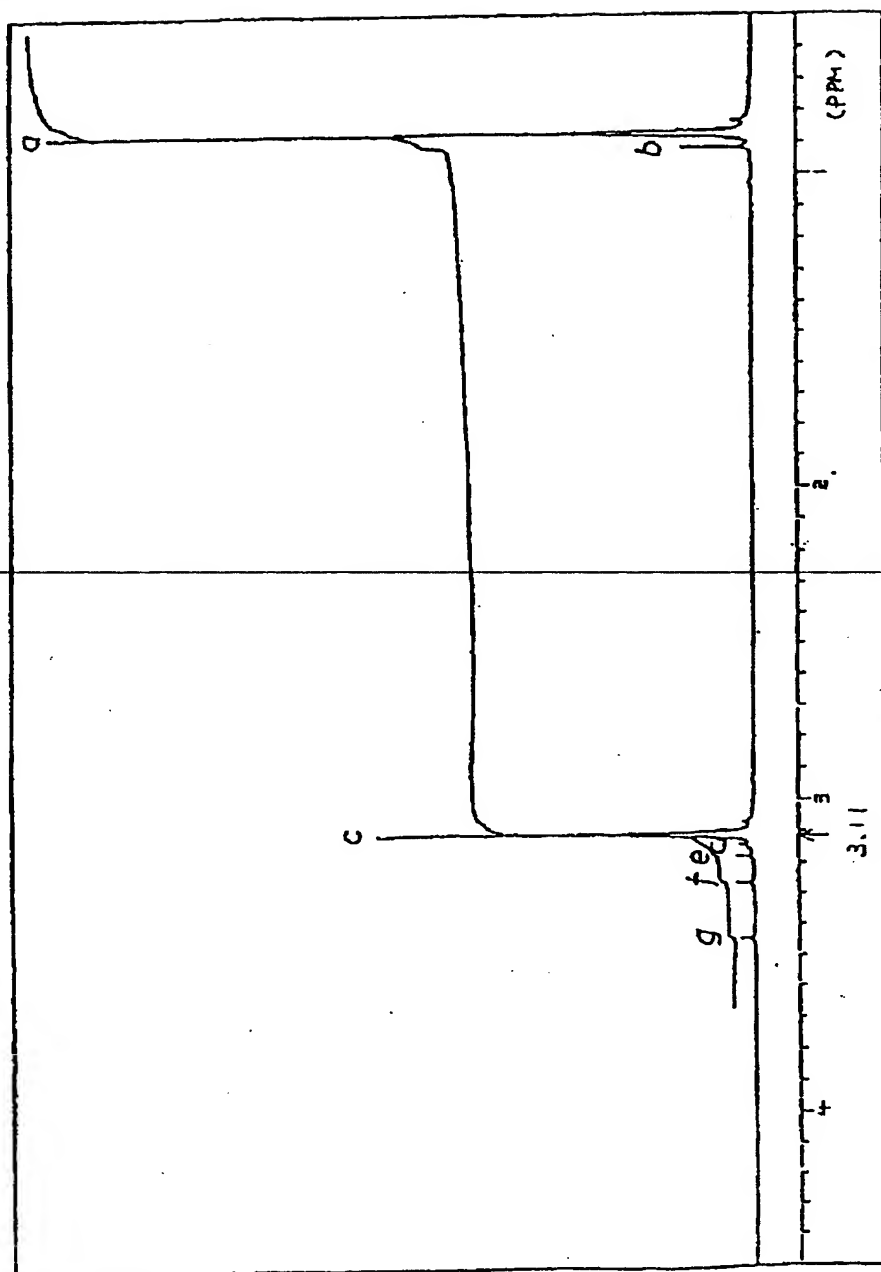


【図2】



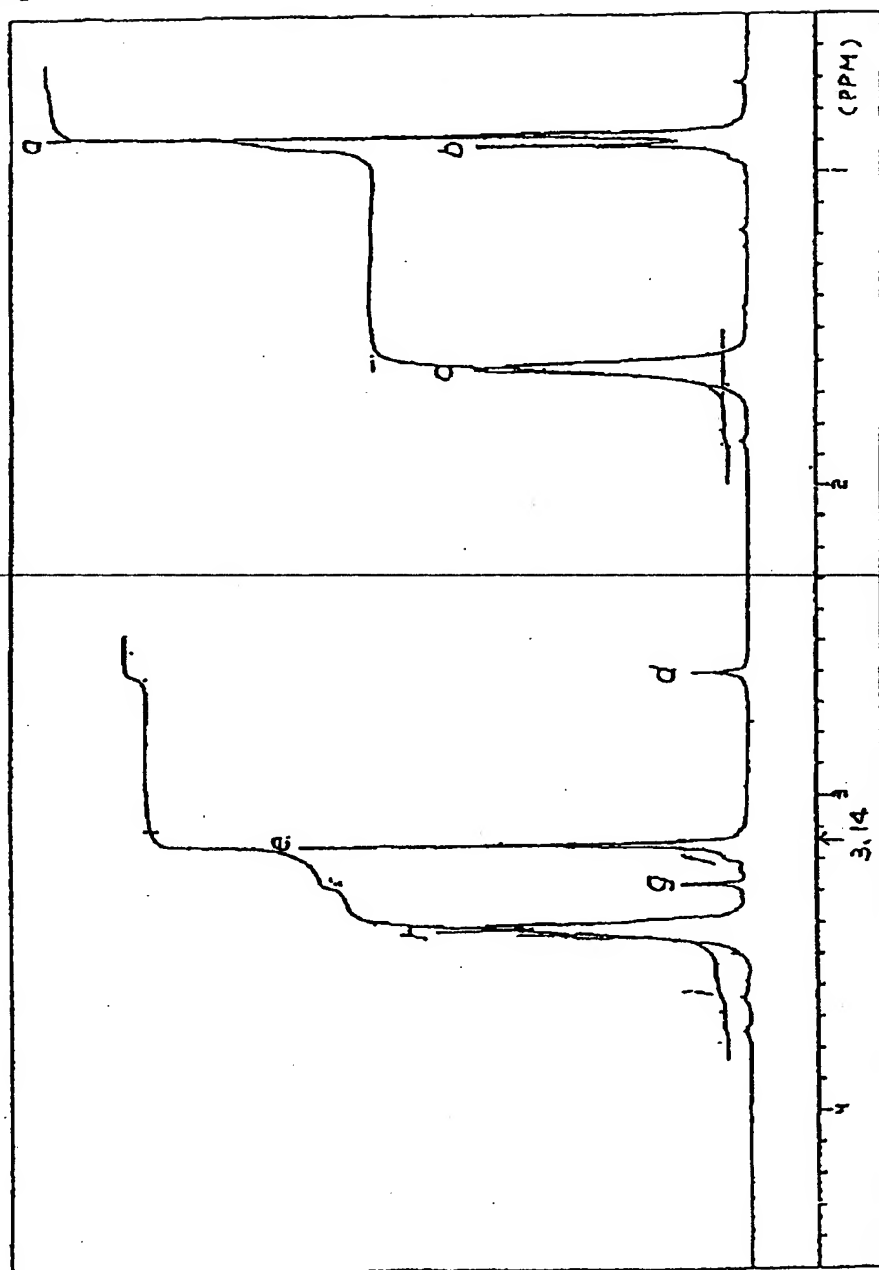
特平11-233014

【图3】

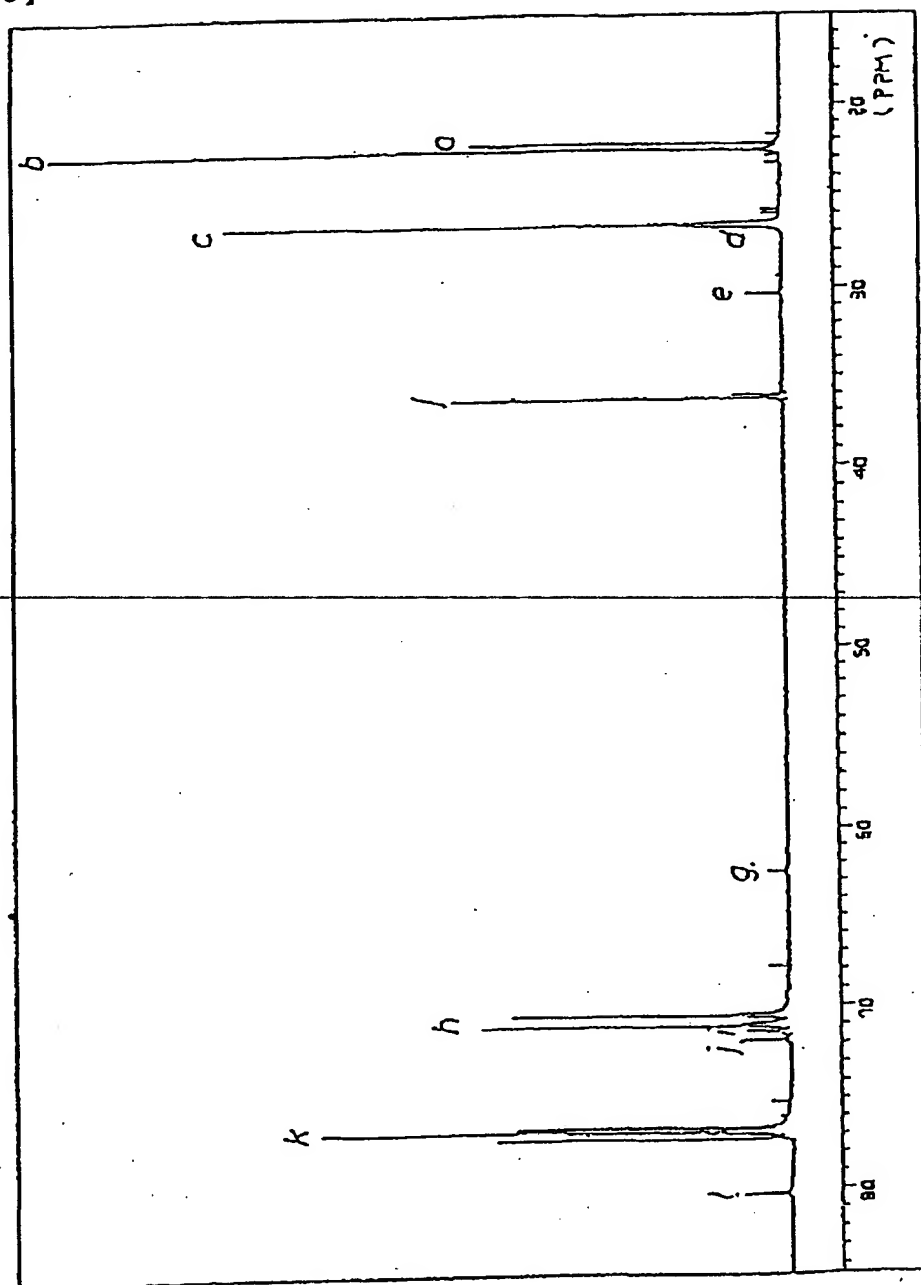


山 21. 北. 0 0 0 0 - 2 0 0 0 0 1

1

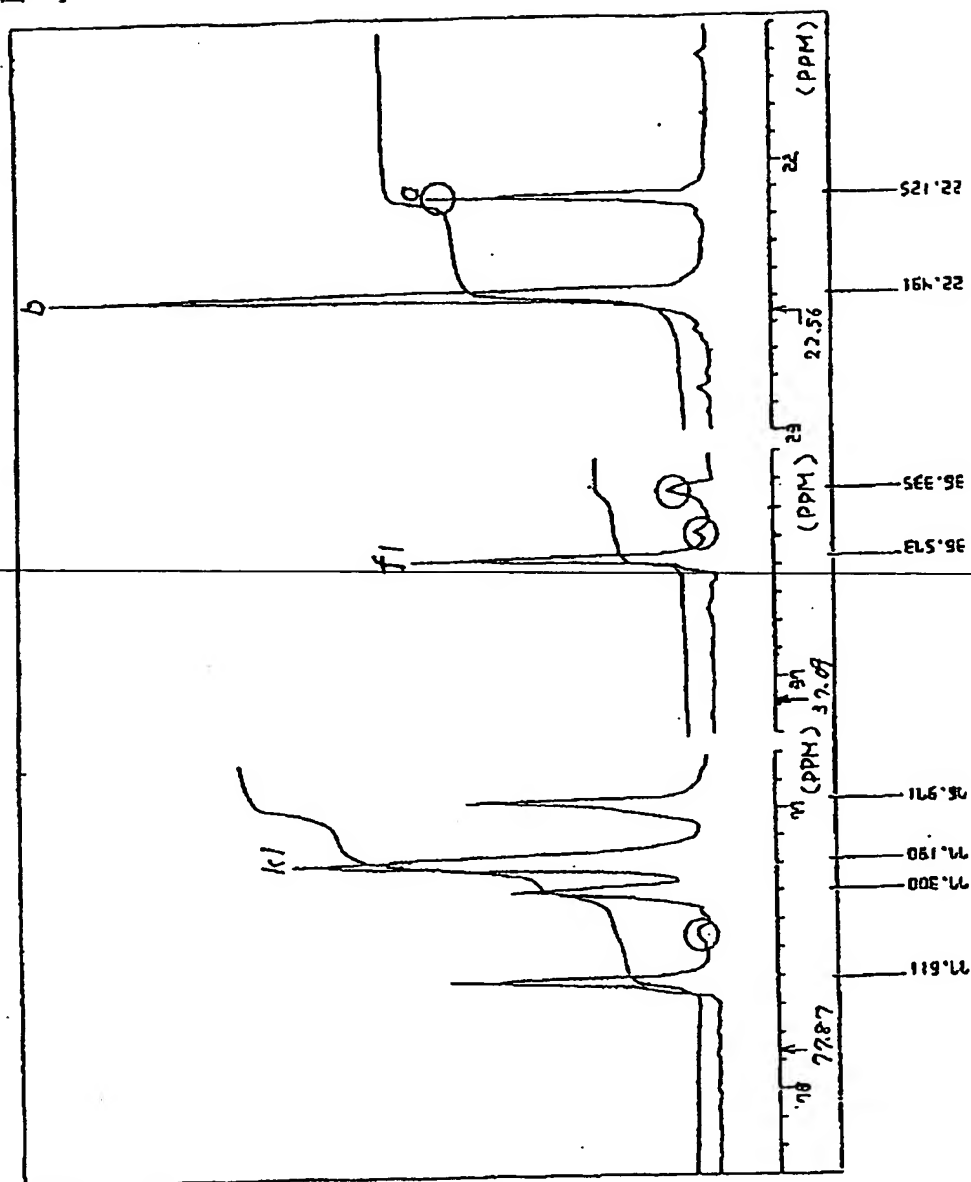


【図6】

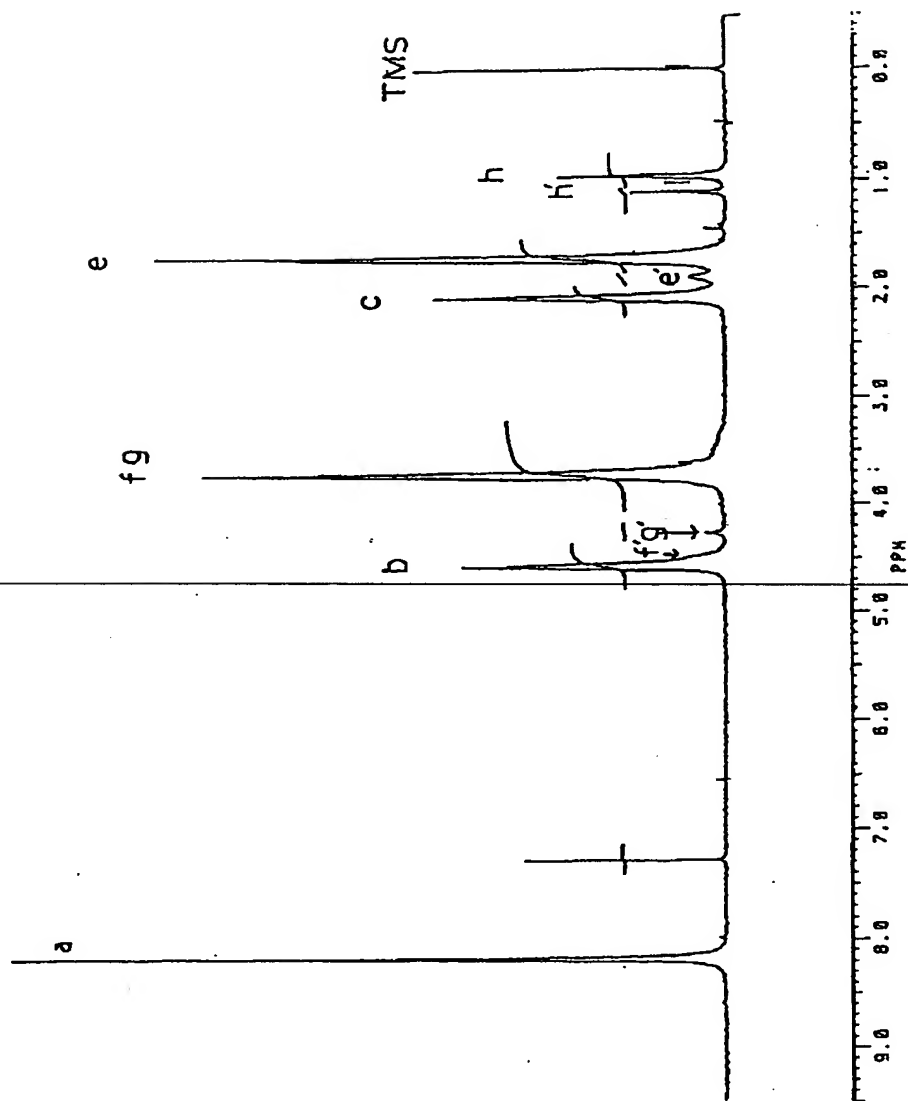


特平 11-233014

【图 7】

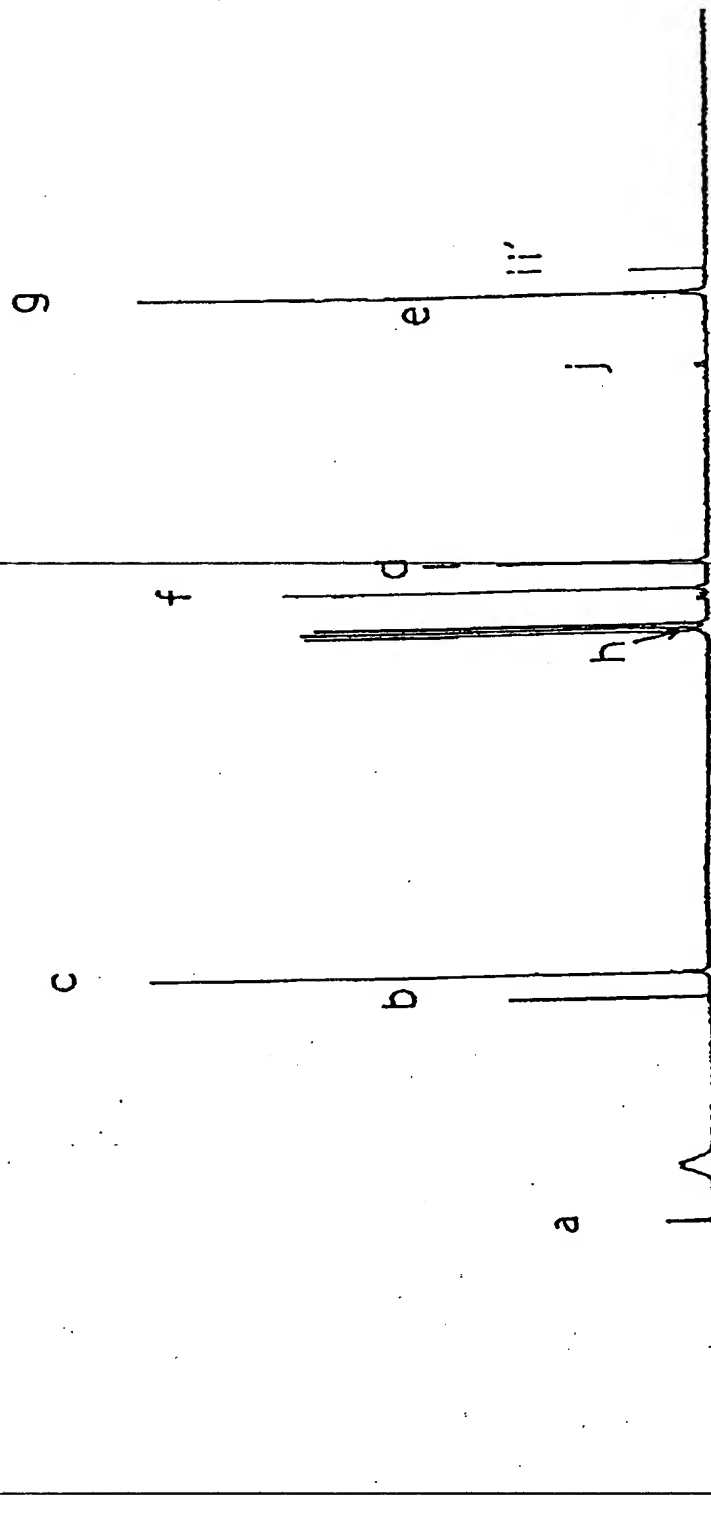


【図 8】



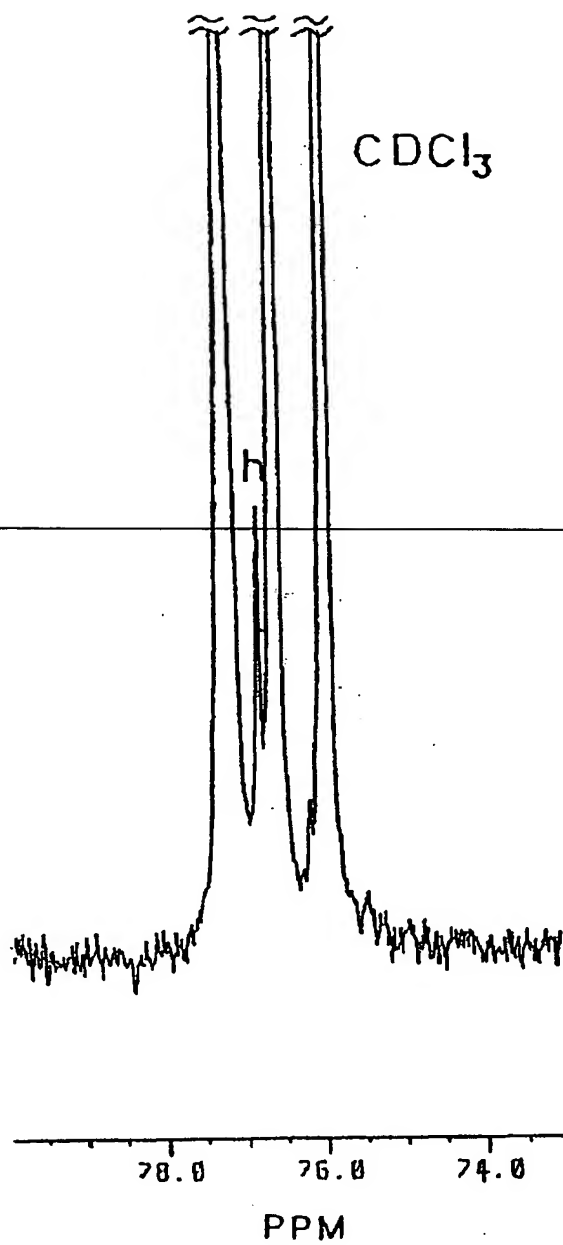
特平 11-233014

【图9】

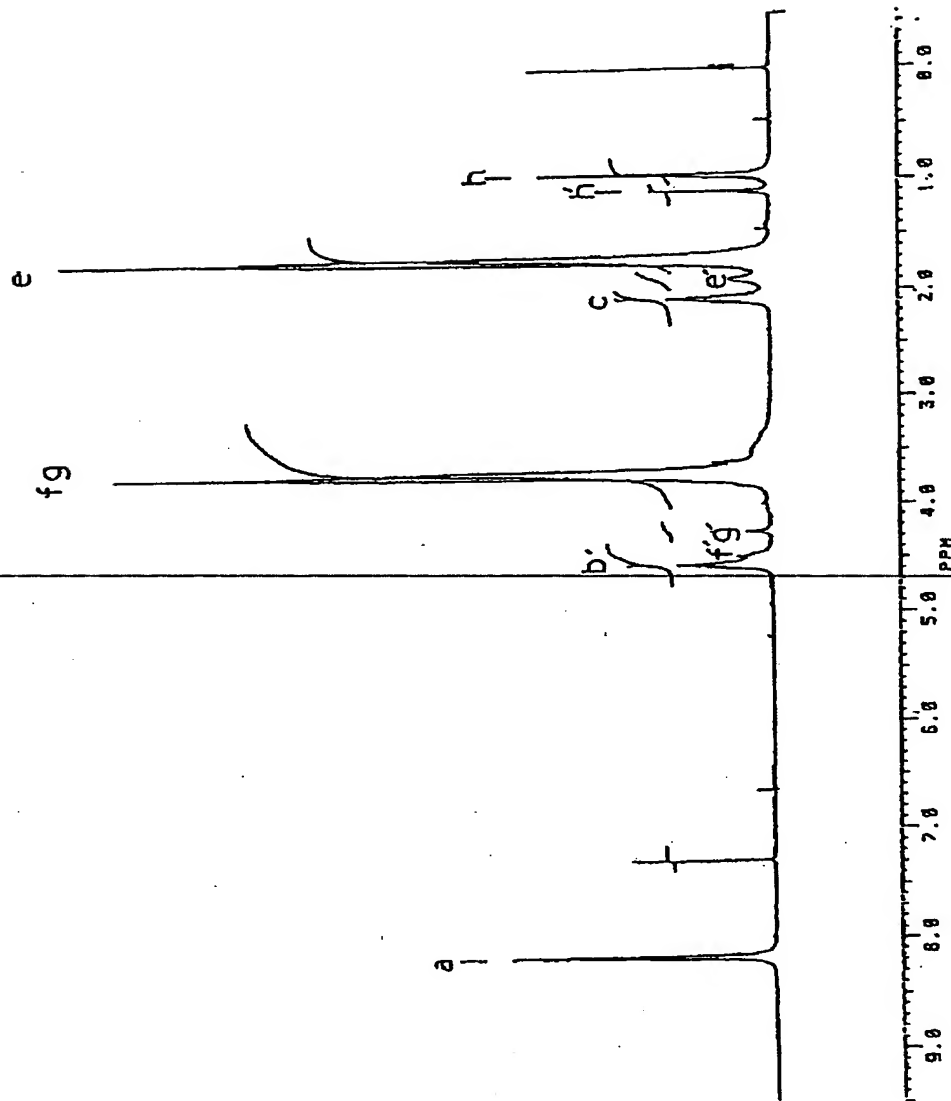


特平 11-233014

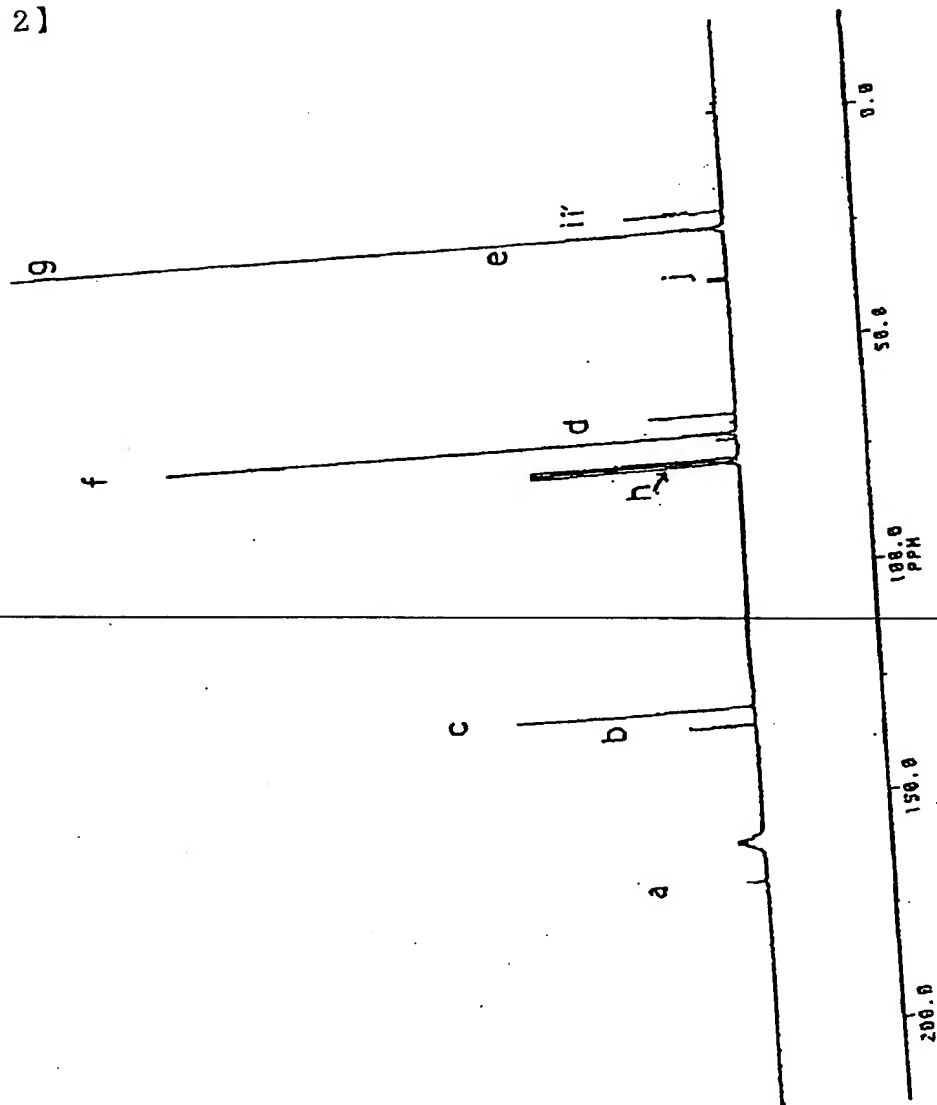
【図10】



【図 11】

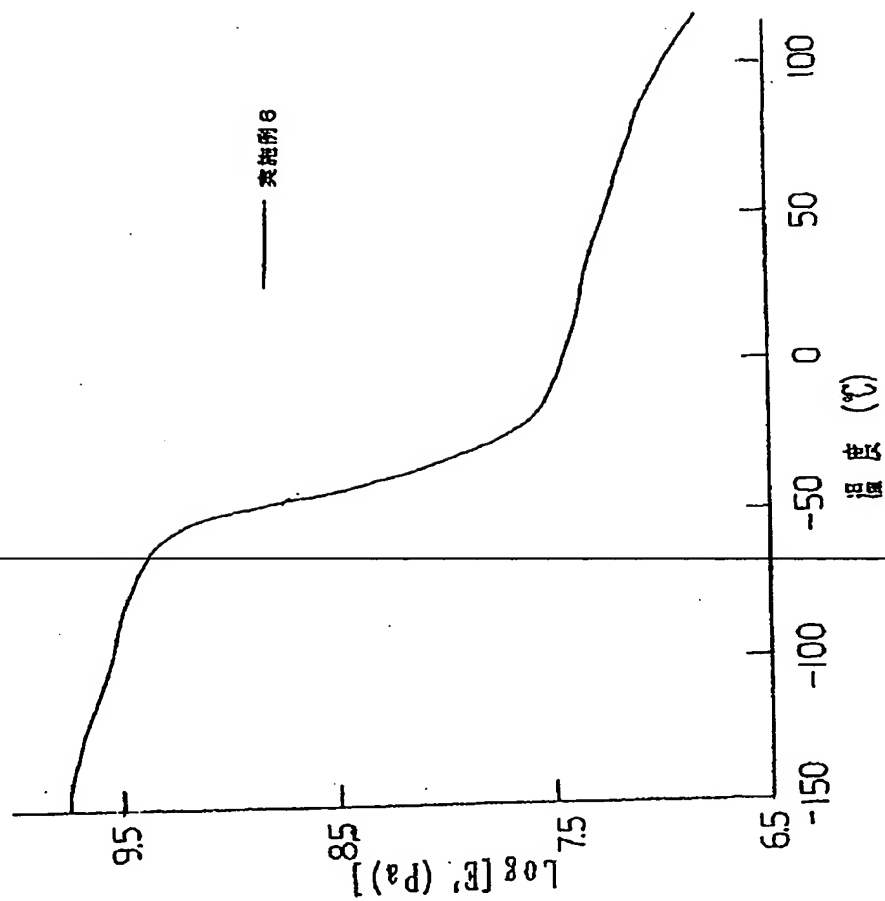


【図12】



特平 11-233014

【图 13】



出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成工業株式会社